

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica**



**CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TÉCNICAS DE  
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA (MEB Y MET) DEL  
ANODIZADO Y SELLADO DEL ALUMINIO:  
COMPORTAMIENTO EN LA EXPOSICIÓN A LA  
ATMÓSFERA**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR**

**María Jesús Bartolomé García**

Bajo la dirección de los doctores  
José Antonio González Fernández y Víctor López Serrano

**Madrid, 2008**

• **ISBN: 978-84-692-1059-8**

**©María Jesús Bartolomé García, 2008**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TÉCNICAS DE  
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA (MEB Y MET) DEL  
ANODIZADO Y SELLADO DEL ALUMINIO.  
COMPORTAMIENTO EN LA EXPOSICIÓN A LA  
ATMÓSFERA**

**TESIS DOCTORAL**  
**M<sup>a</sup> JESÚS BARTOLOMÉ GARCÍA**

Directores:

**Dr. D. José Antonio González Fernández**  
Profesor de Investigación del CSIC

**Dr. D. Victor López Serrano**  
Científico Titular del CSIC



Departamento de Ingeniería de Materiales. Degradación y Durabilidad

**CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS**  
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

Madrid, marzo de 2008





**A mis padres,  
y a Luis**



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. José Antonio González Fernández y al Dr. Victor López Serrano por la inestimable dedicación y atención que me han prestado en todo momento, y por su constante apoyo, interés, motivación y estímulo que he recibido durante estos años en los que se ha desarrollado esta Tesis.

En segundo lugar, quisiera agradecer al Dr. Eduardo Otero Soria del Departamento de Ingeniería de Materiales, Degradación y Durabilidad, y al Dr. Guillermo Caruana Velázquez del Departamento de Metalurgia Física, su inestimable colaboración y orientación práctica. A ambos agradezco el apoyo y el cariño que desde el primer momento me han mostrado y su gran sentido del humor que ha hecho más agradable mi estancia en el CENIM.

Una gratitud inmensa siento por D. Cecilio Martínez Montero, D. Ramón Bartolomé Pascual y por D. David Martínez Braña por sus valiosas contribuciones en la elaboración de este trabajo, y por hacerme sentir como en casa gracias a su apoyo y cariño.

Una especial mención merecen D. Pablo González Aparicio y D. Alfonso García Delgado del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Departamento de Metalurgia Física por su desinteresada colaboración y por haber facilitado considerablemente la realización de la presente Tesis y en particular a Pablo, por toda la paciencia que ha demostrado tener conmigo, que no ha sido poca, por su cariño e interés en ayudarme que hace que le vea y le considere no sólo como un compañero sino como un buen amigo.

Mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que de un modo u otro me han ayudado durante estos años, con su aliento, su cooperación desinteresada y entusiasta, su compañerismo y apoyo moral, gracias a David San Martín y al grupo del Dr. Carlos García de Andrés con los que empecé mi andadura en el CENIM, sin olvidar a Gerardo, Pablo, Marta, Ricardo y Nacho, a los que guardo un especial cariño, y a Esther Escudero, Mary, Esther Alonso, Carmen Peña, por todos los buenos momentos que hemos pasado y por el buen ambiente de trabajo que siempre han creado a mi alrededor.

Mi reconocimiento, generosidad, cariño y comprensión recibido de mis padres, mis hermanas y mis cuñados, gracias a la revolución de mis sobrinos Cristina, Marta, Juan Ramón y Daniel a los que quiero con locura, y sobre todo y muy especialmente a Luis por toda su paciencia, su cariño y por estar siempre pendiente de mí y ayudándome en todo momento.

# ÍNDICE

	<b><u>Pág.</u></b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción.....	3
1.2. El anodizado del aluminio.....	8
1.2.1. Recubrimientos porosos.....	9
1.2.2. Composición de los recubrimientos porosos.....	11
1.3. El sellado.....	13
1.3.1. Sellado en agua a ebullición.....	14
1.3.2. Sellado en frío.....	16
1.3.3. Envejecimiento de los recubrimientos porosos obtenidos por oxidación anódica del aluminio.....	18
1.4. Durabilidad del aluminio y sus aleaciones.....	19
1.4.1. Comportamientos del aluminio desnudo y anodizado en atmósferas de corrosividades muy diferentes.....	21
1.4.2. Aluminio anodizado sellado y sin sellar: similitudes y diferencias.....	25
1.5. Contraste entre las respuestas de diferentes aleaciones de aluminio.....	26
<b>2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>29</b>
<b>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>33</b>
3.1. Materiales y tratamiento de los recubrimientos de anodizado.....	35
3.1.1. Ensayos en curso.....	36
3.1.1.1. Ensayos de exposición atmosférica.....	37

	<b><u>Pág.</u></b>
3.2. Métodos de ensayo.....	37
3.2.1. Microscopía electrónica.....	37
3.2.1.1. Preparación de muestras para examen en microscopio electrónico de transmisión de secciones paralelas al plano de la superficie.....	39
3.2.1.2. Preparación de muestras para examen en microscopio electrónico de barrido de secciones paralelas al plano de superficie.....	41
3.2.1.3. Preparación de muestras para examen en microscopio electrónico de barrido de secciones perpendiculares.....	42
3.2.2. Ensayo de microdureza.....	43
3.2.3. Método de ensayo para la medida del espesor de la capa de óxido.....	43
3.2.4. Ganancia de masa.....	43
3.2.5. Análisis de los óxidos superficiales mediante XPS.....	44
3.2.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).....	45
<b>4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>53</b>
4.1. Caracterización de la estructura en los recubrimientos de anodizado obtenidos en aluminio del 99,5% de pureza nominal, del tipo EN AW – Al 99,5, mediante técnicas de microscopía electrónica.....	55
4.1.1. Recubrimientos de anodizado obtenidos en ácido oxálico.....	55
4.1.1.1. Examen en MET de secciones paralelas al plano de superficie en los productos anodizados sin sellar y sellados en agua a ebullición.....	55
4.1.1.2. Examen en MEB de secciones paralelas al plano de superficie en los productos anodizados sin sellar y sellados en agua a ebullición.....	58
4.1.1.3. Examen en MEB de secciones perpendiculares al recubrimiento obtenidos por rotura a tracción en los productos anodizados sin sellar y en los sellados en agua a ebullición.....	63
4.1.1.4. Examen en MEB y MET de secciones paralelas al plano de superficie en los productos anodizados sin sellar y envejecidos 3 años en atmósfera de Madrid.....	67

	<b><u>Pág.</u></b>
4.1.2. Recubrimientos de anodizado obtenidos en ácido sulfúrico.....	69
4.1.2.1. Examen en MET de secciones paralelas al plano de superficie en los productos anodizados sin sellar y sellados en agua a ebullición.....	69
4.1.2.2. Examen en MEB de secciones paralelas al plano de superficie en los productos anodizados sin sellar y sellados en agua a ebullición.....	71
4.1.2.3. Examen en MEB de secciones transversales del recubrimiento obtenidos por rotura a tracción en los productos anodizados sin sellar y en los sellados en agua a ebullición.....	78
4.1.2.4. Examen en MEB de secciones paralelas al plano de superficie en los productos anodizados en solución de ácido sulfúrico y sellados en frío.....	81
4.1.2.5. Examen en MEB de secciones transversales del recubrimiento obtenidas por rotura a tracción en los productos anodizados en medio sulfúrico y sellados en frío...	88
4.1.2.6. Examen en MET de secciones paralelas al plano de superficie en los productos anodizados y autosellados en cámara húmeda.....	89
4.1.2.7. Examen en MEB de secciones paralelas al plano de superficie en los productos anodizados y autosellados en cámara húmeda.....	92
4.1.2.8. Examen en MEB y MET de secciones paralelas al plano de superficie en los productos anodizados sin sellar y envejecidos 3 años en atmósfera de Madrid.....	99
4.2. Estudio comparativo de aleaciones de aluminio con diferente composición química.....	101
4.2.1. Caracterización microestructural de las capas anódicas obtenidas en baño sulfúrico mediante examen en microscopio electrónico de barrido y microscopio electrónico de transmisión de secciones paralelas al plano de la superficie.....	101
4.2.2. Composición de las capas anódicas selladas y sin sellar determinada por XPS.....	101
4.2.3. Información derivada de la gravimetría en distintas etapas.....	111



	<b><u>Pág.</u></b>
4.2.4. Caracterización de las capas anódicas mediante la EIE.....	116
4.2.4.1. Anodizados del aluminio del 99,5% de pureza nominal.....	116
4.2.4.2. Anodizados de diferentes aleaciones de aluminio.....	124
4.2.4.3. Exposición atmosférica de los anodizados desarrollados sobre las diferentes aleaciones de aluminio.....	132
<b>5. DISCUSIÓN.....</b>	<b>137</b>
5.1. Caracterización microscópica.....	139
5.1.1. Recubrimientos de anodizado obtenidos en soluciones de ácido oxálico y de sulfúrico, y sellados en agua a ebullición.....	139
5.1.1.1. Visualización por SEM y TEM de las distintas etapas del mecanismo de sellado.....	142
5.1.1.a. Obturación de la boca de los poros y formación de las subcapas acicular e intermedia.....	144
5.1.1.b. Disolución de la pared de alúmina y ensanchamiento de los poros.....	144
5.1.1.c. Saturación de la solución, precipitación de la alúmina hidratada y obturación de los poros en toda su longitud.....	145
5.1.1.d. Envejecimiento de los anodizados.....	146
5.1.2. Recubrimientos obtenidos en ácido sulfúrico y sellados en frío.....	146
5.1.3. Recubrimientos obtenidos en los ácidos sulfúrico y oxálico, envejecidos en atmósfera de Madrid y autosellados en cámara húmeda.....	148
5.1.4. Recubrimientos obtenidos en baño de ácido sulfúrico sobre 4 aleaciones de aluminio de distinta composición química.....	150
5.2. Información derivada de las técnicas complementarias de la microscopía electrónica.....	152
5.2.1. Gravimetría, ensayos normalizados y EIE de los anodizados con diferentes tipos de sellado.....	152
5.2.1.1. Sellados en agua a ebullición.....	152
5.2.1.2. Sellados en frío.....	153
5.2.1.3. Autosellados en la atmósfera o en atmósfera húmeda.....	154

	<b><u>Pág.</u></b>
5.2.2. Información de las técnicas complementarias sobre los anodizados formados en baño de sulfúrico sobre las distintas aleaciones de aluminio.....	156
5.2.2.1. Composición química de los óxidos superficiales.....	156
5.2.2.2. Características macroscópicas de las capas anódicas.....	161
5.2.2.3. Determinación de los parámetros electroquímicos de las capas anódicas.....	161
5.2.2.4. Simulación de los espectros de impedancia a partir de los circuitos equivalentes.....	166
5.2.2.5. Exposición atmosférica.....	170
5.3. Generalización de los resultados del aluminio del 99,5% de pureza nominal a otras aleaciones de aluminio.....	170
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>173</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>177</b>



---

## 1.Introducción

---



## **1. INTRODUCCIÓN**

El aluminio, el segundo elemento metálico más abundante en la tierra, es el de mayor consumo después del hierro gracias a sus propiedades que satisfacen las necesidades de múltiples aplicaciones industriales. La rápida expansión y desarrollo de la industria del aluminio en el siglo pasado es una consecuencia de la emergencia de diversos sectores industriales, como el del automóvil, el eléctrico y el aeronáutico, que demandaban materiales con propiedades consistentes con las del aluminio y sus aleaciones.

Las propiedades más atractivas del aluminio y sus aleaciones son su baja densidad, de solo  $2,7 \text{ g/cm}^3$ , su relativamente elevada resistencia a la corrosión, y sus propiedades mecánicas [1], que aún siendo bajas en el aluminio de pureza comercial pueden incrementarse notablemente por la adición controlada de otros elementos de aleación y por la práctica de los tratamientos térmicos y mecánicos. Los elementos de aleación más comunes son el cobre, el silicio, el magnesio, el manganeso y el cinc.

Estas propiedades junto a su elevada conductividad térmica y eléctrica, reflectividad, elevada ductilidad, su neutralidad magnética de elevada importancia en las industrias eléctrica y electrónica, y la naturaleza no tóxica de sus productos de corrosión, permiten su uso en múltiples aplicaciones industriales como el transporte aéreo, marítimo y terrestre, la conducción de la corriente eléctrica, la fabricación de perfiles y estructuras para la construcción, así como de contenedores y envases para almacenamiento y distribución de alimentos.

La excelente resistencia a la corrosión es en gran parte debida a su afinidad por el oxígeno, lo que da lugar a la formación de una muy fina pero tenaz película de óxido, que cubre la superficie tan pronto como una pieza recién obtenida de este metal es expuesta a la atmósfera [2]. Esta es la base de lo que probablemente sea considerado como el mejor método de acabado resistente a la corrosión y que implica la técnica de oxidación anódica en sus variadas formas, donde el espesor de la capa de óxido es unos cuatro órdenes de magnitud mayor que el obtenido en los procesos de oxidación natural, por lo que desarrolla mejores propiedades de resistencia a la abrasión y a la corrosión.

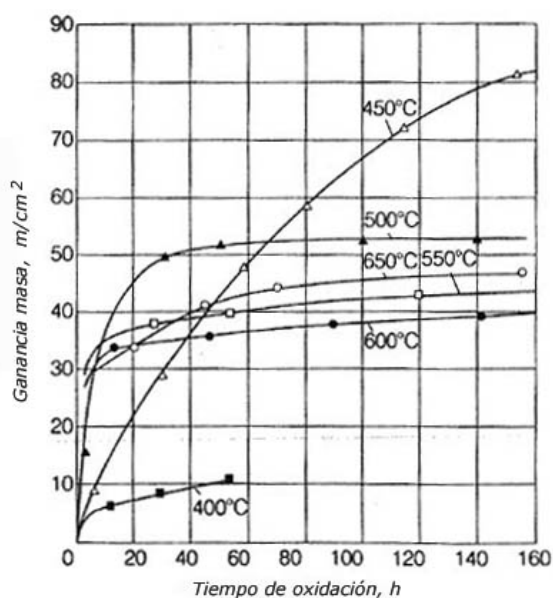
El aluminio, en términos termodinámicos, presenta una elevada afinidad por el oxígeno por el alto valor negativo de su potencial en la serie de fuerzas electromotrices, lo que hace que pueda desarrollar capas de óxido incluso a temperatura ambiente. Esta es la razón de que el aluminio, aun siendo el segundo metal más ampliamente distribuido en la superficie de la tierra, no fuera aislado hasta bien entrado el siglo XVIII.

El metal en estado puro posee una relativamente alta resistencia a la corrosión y necesita menos protección que muchos metales. Por otro lado, el aluminio de pureza comercial y sus aleaciones, aunque resistentes, son más sensibles a la corrosión, por lo que el desarrollo de aleaciones ligeras de alta resistencia, mediante la adición de aleantes como cobre, zinc o níquel, ha aumentado la necesidad de tratamientos superficiales protectores. La naturaleza de estos metales pesados de adición influye en la susceptibilidad a la corrosión de estas aleaciones, y sus altas propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión se han presentado como incompatibles, por lo que el desarrollo de acabados protectores satisfactorios para estos materiales ha sido de una gran importancia.

Cuando una superficie de aluminio se expone a la atmósfera, es inmediatamente cubierta de una fina capa de óxido, que vuelve a formarse en caso de ruptura de la misma. Un hecho importante y beneficioso de esta película de óxido es que su volumen molecular es estequiométricamente 1.5 veces el del metal consumido en la oxidación, lo que significa que la película de óxido se encuentra en condiciones de tensión por compresión, por lo que no solo cubrirá al metal de forma continua, sino que puede absorber una cierta cantidad de deformación del sustrato sin romperse. Gracias a esta capa protectora superficial debe su existencia la industria del aluminio.

La estructura de la película formada a temperatura ambiente se asume, en general, que es amorfa, estando constituida la superficie más externa por óxido de aluminio hidratado. A mayores temperaturas (por encima de 450°C) se forma  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y después, puede existir, en estado fundido,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [3].

La cinética de crecimiento de este óxido sobre la superficie del aluminio es compleja. El mecanismo descrito por Wefers [4] implica que a temperatura ambiente se forma una película de óxido de 2-3 nm de espesor. La oxidación térmica está controlada por la difusión de aluminio y de iones oxígeno a temperaturas superiores a 400°C, y en este rango de temperaturas, el grado de oxidación decae exponencialmente. Sin embargo, cuando la temperatura alcanza y supera los 450°C, la ley de oxidación exponencial cambia a una relación asintótica entre la ganancia de masa y el tiempo. Este cambio en el mecanismo representa la cristalización a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que interrumpirá la continuidad de la película (figura 1).



**Figura 1.** Crecimiento de la película de óxido sobre aluminio de elevada pureza

La película de óxido natural formada en aire húmedo está formada por dos capas:

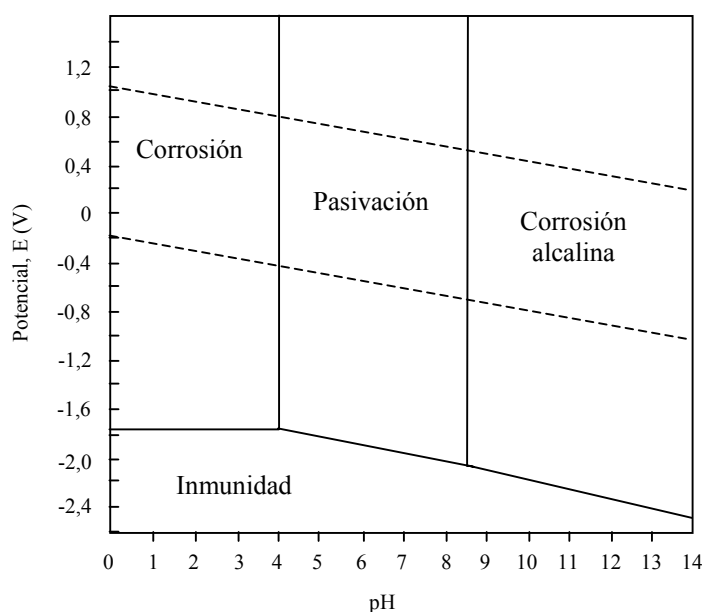
- Una capa más interna de óxido de aluminio amorfo, virtualmente libre de poros y denominada capa barrera, cuyo espesor, que nunca sobrepasa los 2-3 nm, depende de la temperatura de formación.
- La capa más externa, que se forma por reacción de la anterior con el medio ambiente, particularmente con la humedad del aire. Se trata de una capa porosa, de bohemita o bayerita. En medio acuoso se forma la bayerita hasta 70°C, y la bohemita en el intervalo de 70 a 300°C.



La película natural puede ser considerada como el resultado de un equilibrio dinámico entre fuerzas que se oponen entre sí, es decir, aquellas que tienden a formar la capa barrera compacta y aquellas que tienden a disolverla. Si las fuerzas destructivas están ausentes, como por ejemplo en el aire seco, la película natural consistirá únicamente de capa barrera que se formará rápidamente hasta un espesor límite. Si las fuerzas destructivas son demasiado fuertes, la capa de óxido se hidratará más rápidamente de lo que se forma por lo que solo quedará una fina capa barrera. Entre estos extremos se forma la película natural relativamente gruesa (20 a 200 nm).

La estructura y composición de la película de óxido natural pueden verse afectadas por otros elementos, hayan sido añadidos deliberadamente (elementos aleantes) o no.

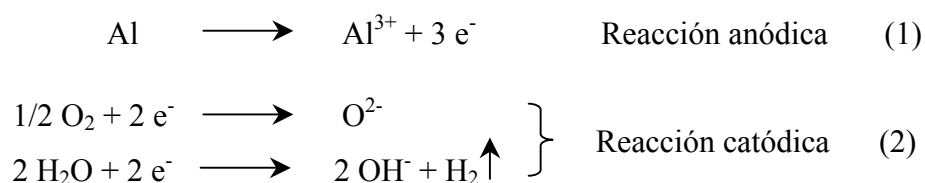
Las condiciones para la estabilidad termodinámica de la película de óxido están recogidas en el diagrama de Pourbaix (potencial frente a pH) (figura 2). Como se muestra en este diagrama, el aluminio se pasiva (protegido por su propia película de óxido) en el intervalo de pH de 4 a 8.5. Los límites de este abanico varían con la temperatura, con la forma específica de la película de óxido presente y con la presencia de agentes en el medio que puedan formar sales complejas solubles o insolubles con el aluminio.



**Figura 2.** Circunstancias teóricas de corrosión, inmunidad y pasivación del aluminio a 25°C. Diagrama de Pourbaix.

Sobrepasados los límites del margen de pasividad, el aluminio se corroe en soluciones acuosas debido a que sus óxidos son solubles en muchos ácidos y bases, cediendo cationes  $\text{Al}^{3+}$  y formando aniones  $\text{AlO}_2^-$ .

La ruptura de la película de óxido puede ser debida a factores mecánicos o bien por ataque químico por aniones como los iones cloruro. En muchos casos la reparación es instantánea y, dependiendo de la naturaleza del ambiente, puede estar acompañada bien de la reacción de reducción del oxígeno, o bien de la reacción de producción de hidrógeno:



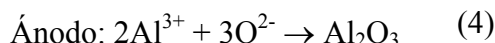
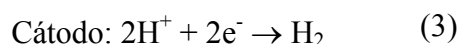
En la primera reacción catódica se forma el óxido de aluminio, mientras que en la segunda se forma el hidróxido.

Existe una creciente evidencia de la existencia de defectos en la película de óxido y que pueden actuar como sitios de nucleación para la ruptura de la película [5-7]. Estos defectos están continuamente formándose y repasivándose, pero la presencia de iones agresivos dificulta el proceso de repasivación, desarrollándose picaduras. De todas formas, incluso con la existencia de defectos, los iones agresivos todavía tendrían que penetrar la base de los defectos. Esto podría ser por la formación de iones complejos de corta vida o por el desarrollo de islas de sales como por ejemplo  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , seguida de disolución [8]. También podría ocurrir que el pH local en el defecto pudiera ser lo suficientemente bajo como para romper la base del defecto y exponer al aluminio. Este último mecanismo es el más aceptado. El resultado de la ruptura de la película de óxido es la corrosión.

El riesgo de corrosión localizada del aluminio y sus aleaciones en la exposición a la atmósfera se minimiza por el uso de lacas protectoras y el tratamiento de anodizado.

### **1.2. Anodizado del aluminio**

La oxidación anódica del aluminio consiste en la obtención de un recubrimiento de óxido sobre la superficie metálica en el seno de un electrolito, con la participación de una fuente externa de corriente. Cuando se establece una tensión entre los electrodos de la célula electrolítica, los aniones cargados negativamente migran hacia el ánodo donde se descargan con pérdida de uno o más electrones. En las soluciones acuosas, los aniones corresponden, en parte, a los iones oxígeno que se combinan químicamente con el aluminio para formar la capa de óxido. Las reacciones que se producen en el proceso de anodizado son [9]:



Como electrolitos para este proceso, se utilizan soluciones de los ácidos sulfúrico, oxálico, crómico y fosfórico en la obtención de recubrimientos porosos.

En el proceso pueden formarse dos tipos de recubrimientos [10, 11]:

- Cuando los productos de reacción son insolubles en el electrolito, se forma una capa muy adherente, exenta de poros y no conductora, denominada recubrimiento tipo barrera, y
- Cuando los productos de reacción son poco solubles en la disolución electrolítica, se forma una capa de alúmina adherente sobre el metal, cuyo crecimiento va acompañado de disolución parcial del óxido. Estos recubrimientos son de tipo poroso, y son conductores cuando están bañados por el electrolito y no conductores después de lavados y secos.

Los recubrimientos porosos son continuos, adherentes, aislantes térmicos y eléctricos y, por su elevada dureza, resistentes al desgaste y a la abrasión [9]. Debido a su porosidad y propiedades químicas, pueden ser coloreados y utilizados con fines decorativos [12, 13].

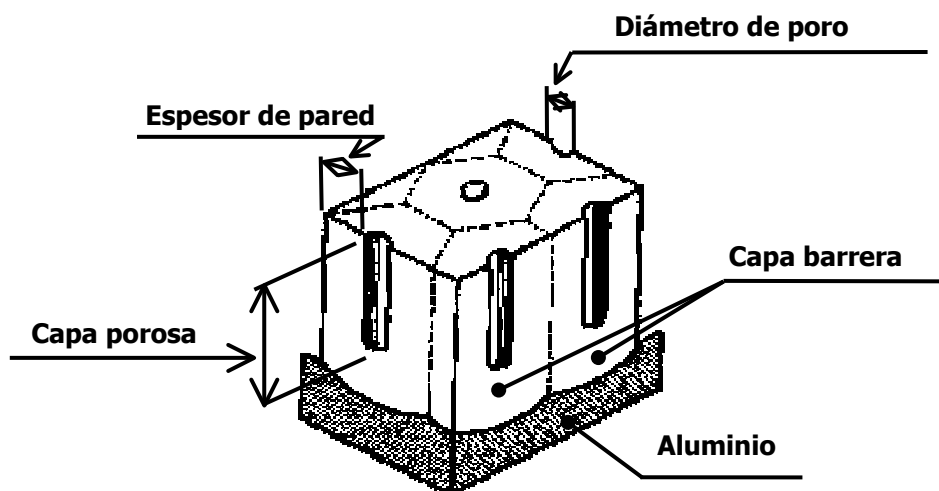
En este trabajo vamos a considerar únicamente los recubrimientos tipo poroso que son los de mayor aplicación industrial y, en particular, los obtenidos en soluciones de ácido sulfúrico o ácido oxálico.

Debido a su elevada porosidad, las capas anódicas obtenidas en medio sulfúrico tienen un gran desarrollo superficial, del orden de  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  [14], lo que les confiere características interesantes como soporte de catalizadores [15]. Sin embargo, en la mayoría de sus aplicaciones, como en el sector del transporte y en el de la arquitectura, se exige el sellado de las capas anódicas, porque su porosidad puede resultar un inconveniente para conseguir la máxima resistencia a la corrosión y conservar su aspecto superficial.

### ***1.2.1. Recubrimientos porosos***

Durante el crecimiento de la capa de óxido, se produce simultáneamente disolución localizada, formándose poros de suficiente magnitud para permitir el paso de corriente hasta el metal [16-25]. Cuando la velocidad de disolución del óxido se iguala a la de crecimiento, el espesor se mantiene constante. El espesor de la capa de óxido anódico depende del tipo de electrolito utilizado y su concentración, temperatura, densidad de corriente o tensión de anodizado, y tiempo de tratamiento, obteniéndose espesores de capa muy superiores a los de tipo barrera [10, 11, 16, 26, 27].

El modelo geométrico de estos recubrimientos, aceptado en la actualidad por todos los investigadores, coincide básicamente con el propuesto por Keller y col en 1953 [27] (Figura 3). En este modelo se considera que los recubrimientos porosos, obtenidos por oxidación anódica del aluminio, están formados por dos capas de óxido de distinta naturaleza, la denominada capa barrera y la capa porosa.



**Figura 3.** Representación esquemática de la estructura de los recubrimientos porosos obtenidos en el anodizado del aluminio según lo propuesto por Keller y col [27].

La capa barrera es la fracción de recubrimiento más interna, es extremadamente fina y exenta de poros, se forma en primer lugar, y su espesor depende directamente de la tensión de anodizado.

La capa porosa, situada sobre la capa barrera (figura 3), constituye la parte externa del recubrimiento. Su estructura está formada por celdas hexagonales con un único poro central que atraviesa el recubrimiento perpendicularmente a la superficie, desde el exterior hasta la capa barrera donde tienen forma de casquete esférico. La regularidad de la estructura hexagonal de las celdas depende de la naturaleza del electrolito y de las condiciones de anodización.

La estructura general de los recubrimientos porosos define sus propiedades de uso como capa protectora frente a los procesos de corrosión y desgaste. En general, el comportamiento en servicio de las capas anódicas depende del tamaño de los poros, el espesor de pared de la celda, y el espesor de la capa barrera. Bajo el punto de vista de resistencia a la corrosión, los parámetros de estructura más significativos son el tamaño de los poros, el de las celdas, y el espesor de la capa barrera. La resistencia al desgaste y a la erosión se favorece al disminuir la fracción de volumen ocupada por los poros.

### ***1.2.2. Composición de los recubrimientos porosos***

El óxido de los recubrimientos de anodizado del tipo poroso está constituido por un agregado de microcristales de alúmina anhidra, con grupos de iones hidroxilo en su superficie. Las regiones intercristalinas que separan los microcristales de alúmina contienen agua y aniones ácidos incorporados a la película de óxido en el proceso de anodizado [28].

En el proceso de anodizado se produce incorporación de aniones ácidos del electrolito en el recubrimiento de óxido, que afectan a su formación y al proceso de sellado[29-33]. El grado de incorporación de estos aniones a la estructura del óxido depende de la naturaleza del electrolito, habiéndose determinado valores del orden de 10-15 % de sulfato, 6-7 % de fosfato, 2-3 % de oxalato y aproximadamente 0,1% de cromato [11, 34].

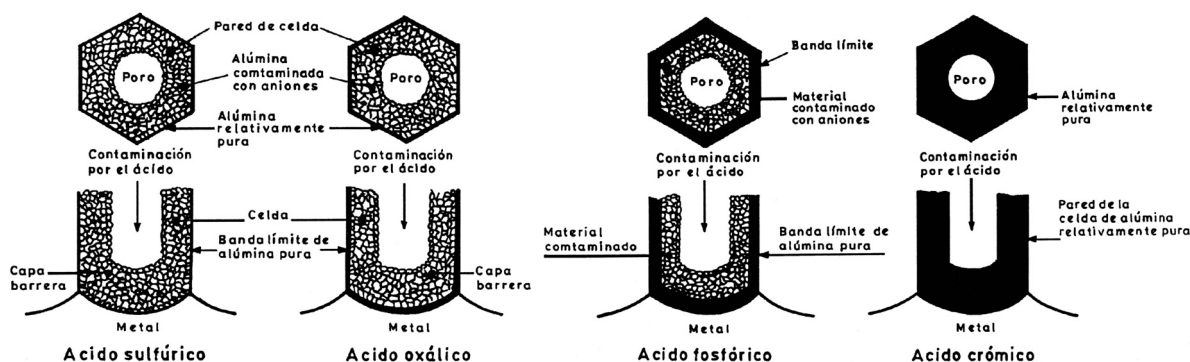
Un aspecto importante de la incorporación de los aniones ácidos del electrolito en el recubrimiento anódico es su distribución en la estructura celular del óxido. Fukuda [35] considera que en los recubrimientos obtenidos en una solución acuosa de ácido oxálico, el material de las celdas presenta tres porciones diferentes respecto al grado de incorporación de aniones ácidos: una región adyacente a la pared de los poros con un elevado contenido en aniones ácidos, del orden del 9%; una región intermedia de la celda con un mayor grado de contaminación, del orden del 12% de oxalato; y la región más interna de la celda donde el nivel de aniones ácidos disminuye de forma significativa. En este mismo sentido, en recubrimientos obtenidos en los ácidos oxálico y fosfórico, Thompson, Furneaux y Wood [29, 36] observan bandas de material más opacas a los electrones en los límites exteriores de las celdas hexagonales de óxido, conocidas actualmente como bandas límite, y un material de textura diferente entre estas bandas y el poro de la celda, que se atribuye a diferencias de composición química.

El microanálisis de las celdas de óxido [30, 37-40] ha permitido establecer que el material de las bandas límite es alúmina relativamente pura, mientras que el material

situado entre las citadas bandas y la pared de los poros está contaminado con aniones ácidos procedentes del electrolito. El grado de contaminación y el espesor de pared de celda con aniones ácidos incorporados dependen del electrolito utilizado, y es mayor en los recubrimientos obtenidos en ácido sulfúrico. En los recubrimientos obtenidos con ácido crómico, prácticamente la totalidad del espesor de pared de celda corresponde a alúmina pura [29], habiéndose establecido que la anchura de las bandas límite de las celdas aumenta en el orden:

$$\text{ácido sulfúrico} < \text{ácido oxálico} < \text{ácido fosfórico} < \text{ácido crómico}$$

La figura 4 representa la estructura y disposición de aniones ácidos en la capa porosa de acuerdo a lo propuesto por Thompson y Wood.



**Figura 4.** Estructura y distribución de aniones en la capa porosa según lo propuesto por Thompson y Wood [29].

En el examen en el microscopio electrónico de transmisión de estos recubrimientos, se ha comprobado experimentalmente una rápida transformación en la estructura del recubrimiento [41], cuya velocidad de cambio, que parece estar relacionada con el grado de contaminación de aniones ácidos y con la incorporación de agua procedente del baño de anodizado [36], aparentemente aumenta en el orden:

$$\text{ácido crómico} < \text{ácido fosfórico} < \text{ácido oxálico} < \text{ácido sulfúrico}$$

Estudios realizados mediante microdifracción de electrones en recubrimientos obtenidos en los ácidos sulfúrico, crómico y fosfórico, indican que para tiempos suficientemente largos de exposición al haz de electrones del microscopio electrónico de transmisión se produce la cristalización del óxido de aluminio. La velocidad de cristalización depende de la pureza del óxido y aumenta en el orden:

$$\text{ácido sulfúrico} < \text{ácido fosfórico} < \text{ácido crómico}$$

El estudio de Ono y col [42] en recubrimientos obtenidos en medio fosfórico indica, que después de su irradiación con el haz de electrones del microscopio electrónico de transmisión, están formados por tres capas de estructura diferente: la más externa, contaminada con una elevada proporción de aniones ácidos, que permanece en estado amorfo después de la irradiación; la capa intermedia, rica en aniones, en la que la cristalización es incompleta, permaneciendo en fase amorfa; y la más interna, de alúmina relativamente pura, que cristaliza en su totalidad.

### **1.3. Sellado**

El proceso de sellado es un tratamiento en agua a ebullición, vapor de agua, o en soluciones acuosas de ciertas sales a temperaturas inferiores a 90°C, en el que se produce la obturación de los poros por la transformación de la alúmina en uno de sus hidratos, la bohemita cristalina [43] o más probablemente la pseudoboheimita [44]. También existen otros procedimientos de sellado utilizados industrialmente, que sustituyen el agua a ebullición por una solución con adición de iones específicos que precipitan, junto con la alúmina hidratada, en el interior de los poros, reduciendo el tiempo y/o la temperatura de sellado [45]. De ellos, el más conocido es el sellado en frío [46].

El sellado de los productos anodizados del aluminio se realiza para aumentar la resistencia a la corrosión, evitar la absorción de suciedad, e incrementar la solidez del color en los recubrimientos coloreados.



Estos objetivos se consiguen por la eliminación o reducción de la porosidad del óxido por métodos físicos o químicos. Al obturarse los poros de las capas anódicas se reduce drásticamente sus características absorbentes y por ello aumenta la resistencia al ensuciamiento y a la corrosión, y proporciona una mayor estabilidad a las materias colorantes ocluidas en los poros.

En los recubrimientos anódicos del aluminio sellados correcta o incorrectamente en agua a ebullición y en los sellados en frío se ha observado un proceso de envejecimiento [47-55] con resultado de formación de una estructura más ordenada de la capa de óxido, que pierde su reactividad química de superficie, su capacidad de absorción de humedad o sustancias colorantes, y aumenta su resistencia eléctrica. La mejora del grado de sellado por el envejecimiento natural se manifiesta en una mayor resistencia a la corrosión [56] , y una respuesta más favorable frente a los ensayos normalizados de control de calidad del sellado [57-60] y a los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Se ha comprobado experimentalmente que el envejecimiento también actúa sobre los recubrimientos de óxido sin sellar, produciéndose un autosellado que alcanza calidades comparables a las obtenidas en los procesos industriales [61-70]. Es evidente que las películas anódicas del aluminio sin sellar están sometidas en los ambientes naturales a dos tipos de fenómenos de influencias contrapuestas, el autosellado, que promueve una progresiva protección del sustrato metálico, y el deterioro, también progresivo, debido al ensuciamiento y a la corrosión. La lentitud del proceso de autosellado junto con el riesgo de deterioro por exposición de la capa sin sellar a la atmósfera, han hecho que el proceso de autosellado no haya encontrado hasta el momento aplicación práctica.

### ***1.3.1. Sellado en agua a ebullición***

El sellado en agua caliente consiste en la inmersión del material anodizado en agua a ebullición, a una temperatura mínima de 96°C y durante un tiempo mínimo de dos a tres minutos por cada micrómetro de espesor del recubrimiento anódico [9].

Como consecuencia del tratamiento hidrotérmico se generan distintos compuestos de alúmina hidratada, probablemente bohemita ( $\alpha\text{-AlO(OH)}$ ), pseudoboheemita que es una forma mal cristalizada de la bohemita con exceso de iones hidroxilo, de composición  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  donde  $n$  varía entre 1,5 y 2,5 [71, 72], y posiblemente bayerita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) si la temperatura de tratamiento es baja. Estas formas de la alúmina hidratada tienen una mayor resistencia a la acción de determinados medios agresivos que el recubrimiento de alúmina amorfa del que proceden.

En la actualidad se considera que el complejo proceso hidrotérmico de sellado se desarrolla en varias etapas (figura 5).

En la primera, el agua caliente penetra muy rápidamente en los poros, formándose alúmina hidratada que los obtura parcialmente. La alúmina hidratada se produce en un proceso de disolución-reprecipitación, y probablemente corresponde a alúmina mal cristalizada. Los procesos de disolución del material adyacente a la pared de los poros y de la capa barrera, generan un perfil de los poros muy irregular, y se produce obturación de los poros del recubrimiento por el producto sólido depositado en los procesos de disolución / precipitación.

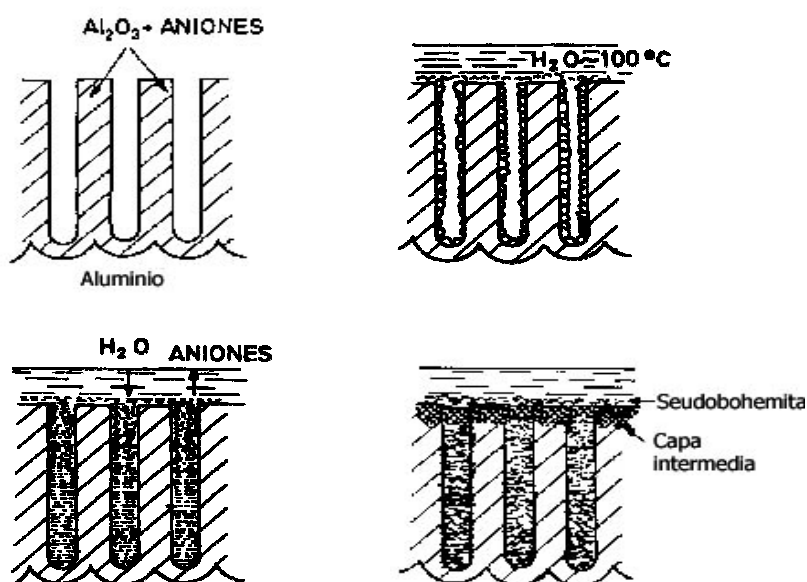
La segunda etapa del proceso corresponde a la disolución de las regiones más externas de la capa de óxido, y precipitación de pseudoboheemita o, en ocasiones, un producto mejor definido cristalográficamente, de forma acicular, y que obtura la porosidad del recubrimiento en su superficie exterior, en una profundidad aproximada de 1  $\mu\text{m}$ .

En la tercera etapa se forma la denominada capa intermedia, sin rasgos morfológicos característicos, que crece progresivamente con el tiempo de sellado. Para los tiempos de tratamiento habitualmente utilizados, de 2 a 3 minutos por cada micrómetro de espesor de recubrimiento de anodizado, el espesor de esta capa suele ser inferior a 1 micrómetro.

En una cuarta etapa, para tiempos largos de tratamiento, puede producirse una transformación del material de las celdas de óxido y del producto precipitado en el

interior de los poros por un proceso de aglomeración, en el que las partículas de mayor tamaño crecen a expensas de las más pequeñas debido a fenómenos de disolución-precipitación. En esta etapa se produce una redistribución de la porosidad pero sin cambios significativos del volumen del recubrimiento.

El tratamiento hidrotérmico limita la renovación y acceso de agua molecular, y aparentemente se produce un aumento del contenido de iones hidroxilo en el recubrimiento, probablemente sobre la superficie de los microcristales de la capa de óxido, y por la formación de alúminas poco hidratadas.



**Figura 5.** Esquema ilustrativo de las etapas del proceso de sellado hidrotérmico convencional

### 1.3.2. Sellado en frío

El sellado en frío del aluminio anodizado, basado en el uso de soluciones de fluoruro de níquel que operan a temperatura ambiente, es un proceso de desarrollo y aplicación en la industria relativamente reciente, y su interés se centra principalmente en la economía de la energía, muy buen aspecto de la superficie tratada, tiempos de sellado relativamente cortos, y reducción de la condensación en los talleres de anodizado. Sin embargo, tiene el inconveniente de que no supera los ensayos de control de calidad normalizados para el sellado convencional en agua a ebullición inmediatamente después de efectuado el sellado.

El sellado en frío se realiza a una temperatura aproximada de 30°C durante tiempos de tratamiento de 5 a 15 minutos, utilizando una solución acuosa de fluoruro de níquel a pH comprendido entre 5,5 y 6,5, y envejecimiento posterior a temperatura ambiente o en agua caliente durante un corto período de tiempo [73-75]. En estas condiciones de trabajo, se obtienen sellados cuyo comportamiento frente a los ensayos de control [74-77] como a la acción con la atmósfera [73, 78], es similar al de los sellados convencionales en agua a ebullición.

En el proceso de sellado, los productos de reacción cierran progresivamente la boca de los poros, creciendo desde sus paredes hacia el centro [79], y produciendo su obturación parcial inmediatamente después de la inmersión en la solución de sellado [79-81]. Excepto en recubrimientos muy delgados, las reacciones de sellado se producen casi exclusivamente en la zona más externa de la capa porosa, sin afectar apenas a las más internas [81]. La mayoría de los autores acepta que los iones  $\text{Ni}^{2+}$  precipitan en la parte más externa de los poros, y los iones  $\text{F}^-$  atacan a la alúmina y/o favorecen la absorción de níquel. Mediante técnicas de rayos X se ha comprobado que el níquel se concentra en la parte más externa de los recubrimientos sellados en frío, apareciendo sólo hasta profundidades de 4 a 8  $\mu\text{m}$  [52], y que el fluor se distribuye de forma similar.

Kalantary y col. [80] sugieren que el proceso de sellado en frío se produce en varias etapas consecutivas. En la primera etapa se produce un proceso de absorción del fluoruro de níquel del baño de sellado sobre la superficie externa de la capa de óxido y en las paredes de los poros. La segunda etapa correspondería, según estos autores, a una reacción de intercambio iónico con grupos hidroxilo de la capa de alúmina, que incrementan el pH en el interior de los poros y favorecen la absorción de iones con carga opuesta, tales como  $\text{Ni}^{2+}$ . En una tercera etapa se produce la disolución parcial del óxido del recubrimiento debido al aumento de pH, precipitación de níquel en forma de hidróxido, y precipitación de los iones de aluminio en forma de hidróxido o como un compuesto que contiene hidróxido de níquel y flúor.

En la parte media del recubrimiento y en las zonas más próximas a la capa barrera, los poros están parcialmente obturados por los productos de transformación, por lo que el proceso de sellado se considera incompleto, y solo es efectivo en las porciones más externas.

En este estado, la calidad del sellado no satisface los requisitos de control, impuestos por los ensayos normalizados para el proceso de sellado en caliente, y es necesario recurrir a un envejecimiento posterior para alcanzar los mínimos de calidad exigidos en la normativa actual.

De acuerdo con estos autores, en el envejecimiento primero se produce la cristalización del hidróxido de níquel en el interior de los poros, y posteriormente, en un proceso de larga duración, absorción de agua que hidrata el óxido anódico poroso que aumenta el volumen de los precipitados en el interior de los poros y, por ello, produce una obturación más completa.

### ***1.3.3. Envejecimiento de los recubrimientos porosos obtenidos por oxidación anódica del aluminio***

Jason y Wood [82] y Booker y Wood [83] consideran que el envejecimiento de los recubrimientos de anodizado está asociado a la absorción de agua a temperatura ambiente, y lo relacionan con los cambios que ocurren en función del tiempo, similares en algunos casos a los que se producen en el sellado hidrotérmico convencional, incluso cuando estos productos no se encuentran en contacto con una solución acuosa. Wood y O'Sullivan [84] consideran que en el envejecimiento participan procesos de agregación de larga duración; y Bale y Schmidt [85, 86] también relacionan el envejecimiento con la cristalización de un material inicialmente amorfo, que produce una disminución del tamaño de las partículas así como deformaciones mecánicas que pueden causar el agrietamiento de la capa de óxido.

Sachi y col. [59] y Spooner [87], también estudiaron el envejecimiento de los recubrimientos anódicos porosos del aluminio, y establecen que los recubrimientos

parcialmente sellados y los productos bien sellados, experimentan una transformación de su estructura que mejora sus propiedades de reactividad química superficial, reduce su capacidad de absorción, y aumenta la resistencia eléctrica. La mayor resistencia eléctrica debida al envejecimiento se ha comprobado mediante ensayos de admitancia [51, 88] y de espectroscopía de impedancia electroquímica [53-55, 60-65, 68], se atribuye a la disminución de la concentración de iones en el material de relleno y de la fracción del agua incorporada entre los microcristales del relleno de los poros para formar hidratos de aluminio, y se establece que depende del grado de sellado inicial, el tiempo y temperatura de envejecimiento, y la humedad relativa.

El fenómeno de envejecimiento también ha sido observado en los recubrimientos de anodizado sin sellar [62-65, 67-70]. Como consecuencia se produce un autosellado a lo largo de los años hasta alcanzar calidades de sellado comparables con las obtenidas industrialmente. Este proceso depende igualmente del tiempo y temperatura de envejecimiento, y de la humedad relativa.

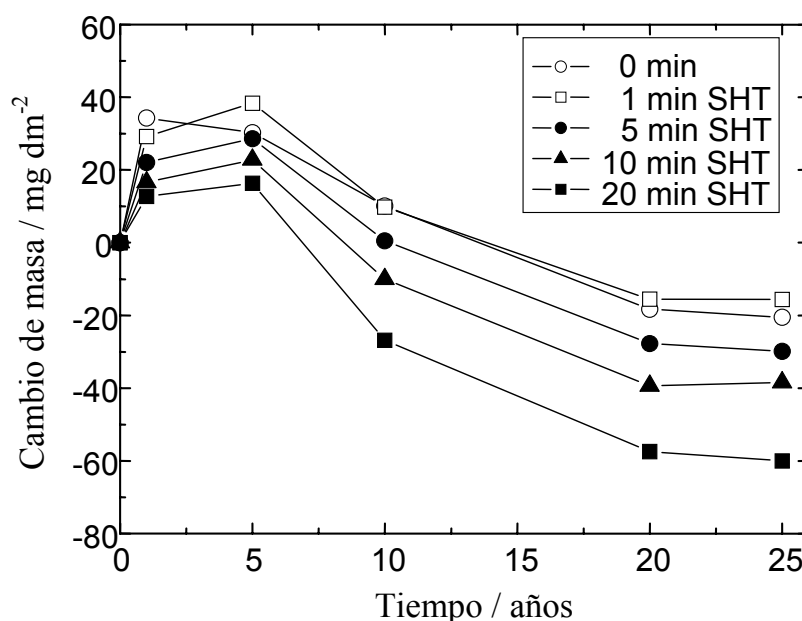
#### **1.4. Durabilidad del aluminio y sus aleaciones**

La difusión industrial de las aleaciones de aluminio se basa en su enorme durabilidad, garantizada por las capas superficiales protectoras de óxido que se forman instantáneamente al exponerlas a los ambientes naturales.

Pero la morfología y poder protector de las capas pasivantes de óxido dependen del sustrato y la corrosión localizada por picaduras afecta frecuentemente a las aleaciones de aluminio durante su exposición a la atmósfera o a soluciones acuosas [89]. Este tipo de ataque puede conducir a fallos prematuros de las aleaciones de alta resistencia utilizadas en estructuras aeroespaciales, o plantear problemas estéticos en las aplicaciones arquitectónicas. El anodizado y lacado son las operaciones industriales más utilizadas, con mucho, para prevenir el ataque localizado y asegurar la perennidad de las propiedades y del aspecto.

La experiencia adquirida en el CENIM a lo largo de los años es enormemente positiva por lo que a la durabilidad de los anodizados se refiere [54, 63, 67, 69, 90-94]. A título de

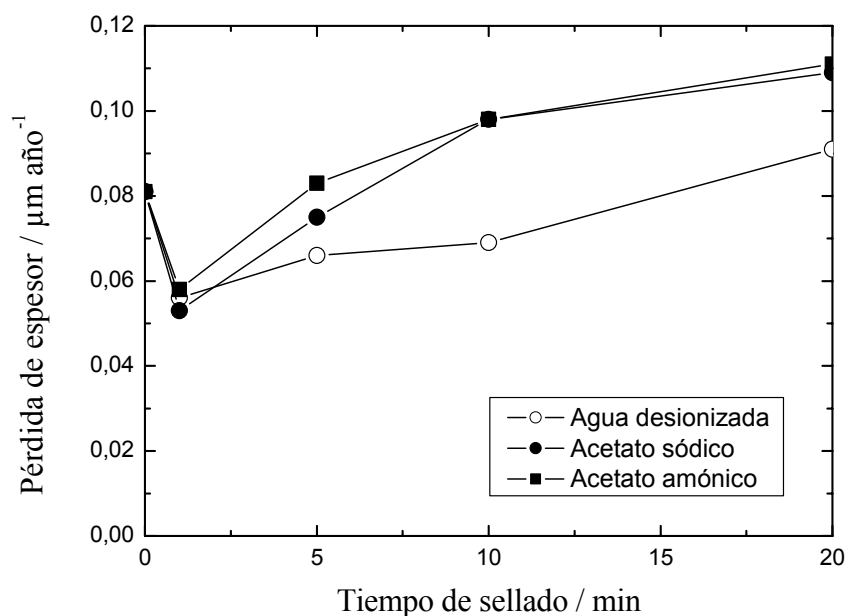
ejemplo se ofrecen en la figura 6 las pérdidas de masa para probetas con anodizados, de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  de espesor, a los que se habían aplicado sellados hidrotérmicos tradicionales (SHT) de distinta duración, expuestas durante 20-25 años en la estación de ensayos naturales situada en la azotea del CENIM [67, 95-97]. Las pérdidas de masa (diferencias entre el máximo de las curvas y el dato final) no alcanzan, en el peor de los casos, ni los 100  $\text{mg}/\text{dm}^2$  al término de la exposición.



**Figura 6.-** Variaciones de masa de anodizados sin sellar (tiempo 0) y con distintos grados de sellado (SHT) durante la exposición a la atmósfera de la Ciudad Universitaria de Madrid.

Si tales datos se transforman en pérdida de espesor, aceptando para el aluminio anodizado y sellado una densidad de 2,6  $\text{g}/\text{cm}^3$  [98], resultan las curvas de la figura 7, donde se comparan los comportamientos de sellados efectuados en agua desionizada a ebullición, sola o con adiciones de 0,5 g/L de anión acetato añadido en forma de acetato sódico o amónico, que aceleran notablemente el proceso de sellado sin afectar, como se ve, la durabilidad del producto.

Los desgastes se sitúan en torno a 0,10  $\mu\text{m}/\text{año}$ , lo que significa que, para los espesores de 20  $\mu\text{m}$ , usuales de los anodizados en las aplicaciones arquitectónicas, son de esperar durabilidades de los recubrimientos superiores a los 100 años [67, 95-97].



**Figura 7.-** Pérdidas medias de espesor para distintos periodos de exposición y tiempos de sellado.

#### ***1.4.1. Comportamientos del aluminio desnudo y anodizado en atmósferas de corrosividades muy diferentes***

Los datos de las figuras anteriores tienen como principal limitación la de referirse a un solo tipo de atmósfera, sembrando la inquietud de que no resulten válidos en todo tipo de ambientes. Inquietud que se suma a la ya expresada de que los recubrimientos anódicos puedan cambiar significativamente sus propiedades con el tipo de aleación de aluminio considerada. A la primera inquietud dan respuesta adecuada ensayos relativamente recientes llevados a cabo en un amplio espectro de corrosividades atmosféricas [69, 99, 100], que se ordenan en las Tablas 1 y 2 por orden creciente de contaminaciones en cloruros. Se indican también las categorías de corrosividad, desde la mínima (C1), a la máxima (C5), estimadas a partir del ataque sufrido por el aluminio desnudo durante el primer año de exposición, de acuerdo con la Norma ISO 9223 [101].



En ambas tablas se detalla la sintomatología visual de la corrosión, apreciada a simple vista o con el estereomicroscopio hasta 60 aumentos, para los tres periodos de ensayo en el caso del aluminio desnudo y para el más prolongado en el caso de los recubrimientos anódicos correctamente sellados. Sorprenden las enormes diferencias en el aspecto visual del aluminio desnudo y anodizado [100].

**Tabla 1.** Sintomatología visual de la corrosión en el aluminio desnudo para los tres periodos de tiempo considerados.

SINTOMAS DE CORROSION				
ESTACIONES	Corrosividad	1 año	2 años	3.5 años
ESMERALDAS	C2	○	●■	●
EL PARDO (España)	C1	○	●	●
CUBATAO (Brasil)	C2	○	●	■●
PANAMA (Panamá)	C2	○	●	●
LUMIAR (Portugal)	C2	○●	●	●●
TABLAZO (Venezuela)	C3	●	●	●
LIMA (Perú)	C5	■●	■●	■●
PUNTA ESTE (Uruguay)	C3	●●	●●	●●
JUBANY (Antártida Arg.)	C2	●●	●●	●●
LA VOZ (Venezuela)	C3	●	●	●
VIRIATO (Cuba)	C3	■●	●	●

○ Sin signos de ataque local

● Moteado

● Picaduras generalizadas

■ Ampollas

● Moteado visible con la lupa

● Picaduras visibles con la lupa

■ Ampollas visibles con la lupa

Quiere destacarse que exceptuando la estación de Lima, que manifiesta una corrosividad muy superior a la previsible por su contaminación ambiental, el resto de las estaciones, incluidas La Voz y Viriato (las de mayor salinidad), exhiben una corrosión muy reducida, a partir de la que se deducen para el aluminio penetraciones despreciables,  $<1 \mu\text{m año}^{-1}$ , propias del estado pasivo. Estas pérdidas insignificantes de material no causan disminución alguna de las propiedades mecánicas o estructurales del aluminio. Sin

embargo, en muchas aplicaciones del aluminio y sus aleaciones las propiedades decorativas se consideran al mismo nivel que la resistencia a la corrosión, y aún la ligerísima corrosión sufrida da lugar a deterioros estéticos, como puede comprobarse en las figuras 8a y 8b, que reproducen las manchas (moteados) desarrolladas durante el primer año de exposición en estaciones de corrosividades reducidas (C2), concretamente en Lumiar y Panamá. Para corrosividades más altas, en el interior de las manchas comienzan a desarrollarse picaduras apreciables con el estereomicroscopio a reducidos aumentos, como sucede en las estaciones de La Voz o Viriato, las de mayor salinidad [100].

Aunque los tiempos de exposición son relativamente cortos, son suficientes para poner de manifiesto cómo las operaciones de anodización y sellado proporcionan una solución apropiada y permanente a los problemas de corrosión localizada del aluminio en cualquier tipo de atmósferas, no sólo en los ambientes de baja agresividad (Tabla 2).

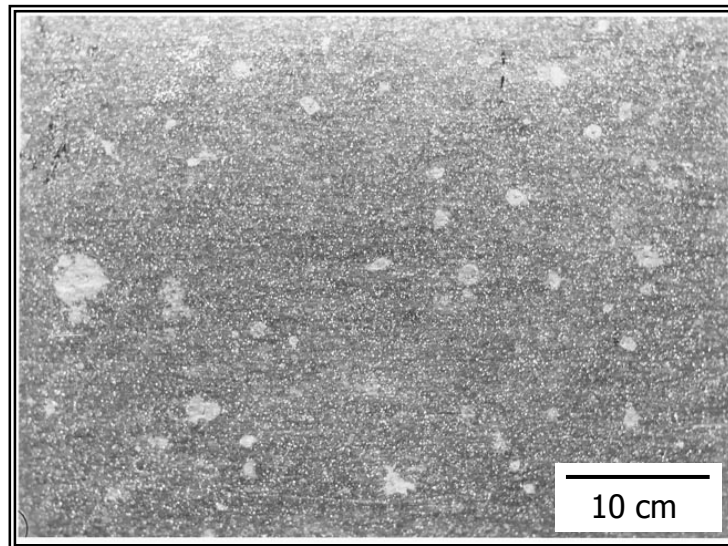
**Tabla 2.-** Síntomas de corrosión apreciados visualmente en las probetas de aluminio anodizado y sellado expuestas 42 meses en las diferentes estaciones de ensayo.

SINTOMAS DE CORROSION				
ESTACIONES	Corrosividad	7 $\mu\text{m}$	17 $\mu\text{m}$	28 $\mu\text{m}$
ESMERALDAS	C2	○	○	○
EL PARDO	C1	○	○	○
CUBATAO	C2	○	○	○
PANAMA	C2	○	○	○
LUMIAR	C2	○	○	○
TABLAZO	C3	●	★	○
LIMA	C5	●	★	○
PUNTA ESTE	C3	★	○	○
JUBANY	C2	○	○	○
LA VOZ	C3	○	○	○
VIRIATO	C3	●	○	○

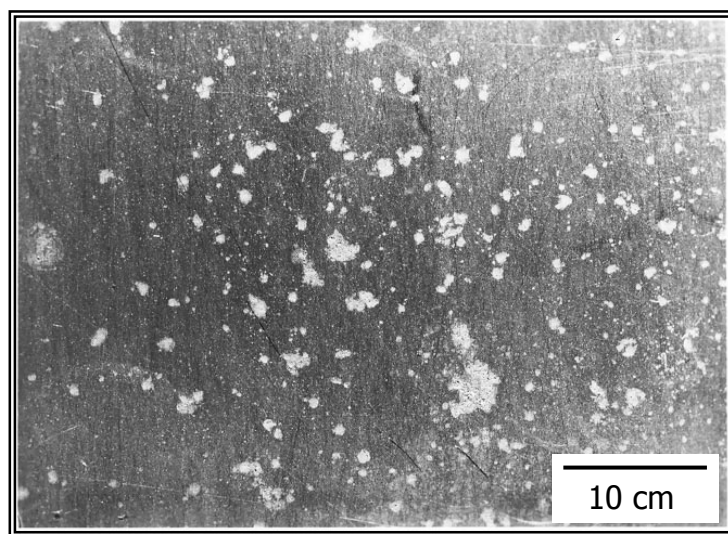
○ Sin signos de ataque local

● Corrosión por picaduras

★ Picaduras exclusivamente en los bordes



(a)



(b)

**Figura 8.-** Aspecto de la superficie inferior de probetas de aluminio desnudo expuestas durante 1 año en las estaciones de Lumiar (a) y Panamá (b) mostrando el característico “moteado”

### 1.4.2. Aluminio anodizado sellado y sin sellar: similitudes y diferencias

La experiencia previa adquirida en el CENIM, bien que limitada a exposiciones atmosféricas de corta duración (Tabla 3), permite rebatir la idea, muy difundida, de que la operación de sellado es imprescindible para garantizar una buena resistencia del aluminio anodizado a la corrosión atmosférica. Ante las dudas surgidas en el transcurso de un proyecto de la Red Temática PATINA [96, 99], en la parte final del mismo se expusieron muestras de anodizados sin sellar, de tres espesores diferentes, en 9 atmósferas de Iberoamérica, con salinidades comprendidas entre 3,9 y 517 mg/m<sup>2</sup> día de cloruros. Los cambios de aspecto, apreciados visualmente y por observación con lupa hasta 60 aumentos, detallados en la Tabla 3, revelan que un espesor suficiente de anodizado sin sellar es capaz de evitar la corrosión localizada y de garantizar la perennidad del aspecto en las más variadas atmósferas. Con tiempo suficiente, tanto más rápidamente cuanto mayores sean las precipitaciones y la humedad relativa ambiental, tiene lugar un proceso de autosellado, que conduce a recubrimientos que superan las normas de calidad exigidas en la práctica industrial [69, 94, 100].

**Tabla 3.-** Síntomas de corrosión en probetas de aluminio desnudo y anodizado, sin sellar y sellado, apreciados visualmente y con el estereomicroscopio hasta 60 aumentos, para un periodo de exposición de 16 meses.

ESTACION	Al desnudo	Al anodizado y sellado			Al anodizado sin sellar		
		7 µm	17 µm	28 µm	7 µm	17 µm	28 µm
EL PARDO	●	○	○	○	○	○	○
MADRID	-----	-----	-----	-----	○	○	○
PANAMA	●	○	○	○	○	○	○
LUMIAR	●	○	○	○	○	○	○
LIMA	●■	●	★	○	●	★	○
COJIMAR	-----	-----	-----	-----	●	○	○
PUNTA DEL ESTE	●	○	○	○	●	○	○
JUBANY	●	○	○	○	○	○	○
VIRIATO	●	●	○	○	●	○	○

○ Sin signos de ataque local

● Moteado

● Picaduras generalizadas

■ Ampollas

★ Picaduras exclusivamente en los bordes

Es evidente que, debido a sus propiedades absorbentes, las películas anódicas de óxido de aluminio sin sellar están sometidas en los ambientes naturales a dos tipos de fenómenos de influencias contrapuestas, el autosellado, que promueve una progresiva protección del sustrato metálico y el deterioro, también progresivo, debido al ensuciamiento y a la corrosión, hecho conocido desde antiguo [48, 87, 102, 103]. Dependiendo de la agresividad del medio, un fenómeno prevalecerá sobre el otro [62, 63, 67]. El proceso de autosellado es tanto más rápido cuanto mas frecuentes sean las precipitaciones y la humedad relativa ambiental y, como demuestran los datos de la Tabla 3, por encima de un cierto umbral de espesores, no bien definido, el autosellado prevalece sobre la corrosión, incluso en las atmósferas de elevada corrosividad [100]. En consecuencia, además de asegurar la preservación de las propiedades decorativas, el anodizado del aluminio, aún sin sellar, proporciona un gran aumento de la resistencia a la corrosión atmosférica, es decir, de durabilidad.

Esperamos poder demostrar, en el transcurso de la investigación, que estas características de los anodizados desarrollados sobre el aluminio de pureza comercial son extensibles a las aleaciones de aluminio más utilizadas en las aplicaciones arquitectónicas.

### **1.5. Contraste entre las respuestas de diferentes aleaciones de aluminio**

La experiencia informa de la importancia de la historia termo-mecánica de las aleaciones en la formación de una región superficial de elevada reactividad, con características que dependen de la naturaleza, abundancia y tamaño de los precipitados de intermetálicos [104]. La eliminación de al menos 1  $\mu\text{m}$  de la capa superficial por decapado parece ser suficiente para asegurar la resistencia de las aleaciones de aluminio lacadas a la corrosión filiforme [104-106]. En los elementos anodizados el tiempo requerido para producir un grado prefijado de deterioro en la exposición atmosférica (el logaritmo del tiempo, según algunos autores [107]) es proporcional al espesor del recubrimiento [108-111].

Todos los estudios precedentes que se llevaron a cabo en el CENIM, relacionados con la anodización y sellado del aluminio, utilizaron como material de partida la aleación 1050,

un aluminio de pureza comercial, con un 99,5% Al, como mínimo. Basándose esencialmente en la espectroscopia de impedancia electroquímica y en la microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo investigaciones sobre el sellado hidrotérmico tradicional [68, 95, 112-120]; el sellado en frío [53, 121, 122]; o los cambios sufridos por los recubrimientos anódicos durante el envejecimiento, un proceso que se mantiene activo durante muchos años [54, 63, 67, 90-94].

En el momento actual está en marcha un proyecto en el que se pretende precisar las características de las capas anódicas formadas sobre aleaciones de aluminio sustancialmente diferentes, con el objetivo de conocer hasta que punto los conocimientos adquiridos con el aluminio de pureza comercial tienen una amplia validez y pueden extenderse a otras aleaciones de aluminio. En el transcurso de la presente Memoria se hará referencia en ocasiones a los ensayos en curso, para resaltar los comportamientos comunes a las capas anódicas desarrolladas sobre las diferentes aleaciones.



---

## **2.Objetivos de la investigación**

---





## **2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

El objetivo principal es explorar la capacidad de la microscopía electrónica, de barrido y de transmisión, para obtener evidencia visual de las distintas etapas del complejo mecanismo de sellado de las aleaciones de aluminio. Se intentará poner de manifiesto:

- 1) Los diferentes estratos del recubrimiento: las capas porosa y barrera de los anodizados sin sellar; la formación durante el sellado de una subcapa externa de microcristales de pseudobohemita; de la denominada capa intermedia inmediatamente debajo, constituida por un óxido compacto que destruye la estructura porosa; así como el relleno de los poros en toda su longitud con productos metaestables que, según permiten deducir otras técnicas, sufren una evolución hacia variedades estables durante prolongados periodos de tiempo.
- 2) Pruebas inequívocas de las etapas de disolución de la pared de los poros y de la posterior precipitación de alúmina hidratada, provocando la obturación de los poros, deducibles indirectamente por otras técnicas.
- 3) Los cambios microestructurales asociados a cada tipo de sellado, como por ejemplo, la ausencia de formación de cristales de pseudobohemita y de la capa intermedia durante el sellado en frío.
- 4) Las transformaciones de las capas de óxido anódico en los procesos de autosellado, durante la permanencia en cámara húmeda o la exposición atmosférica de los anodizados sin sellar.

Como necesario complemento de las técnicas de microscopía electrónica de barrido y de transmisión se recurrirá en el curso de la investigación a otras técnicas, comparando las respuestas de un aluminio de pureza comercial, del tipo EN AW-Al 99,5 (EN AW-1050) con tres aleaciones diferentes, concretamente las aleaciones EN AW-AlCu4SiMg (EN AW-2017), EN AW AlMg3 (EN AW-5754) y EN AW AlSi1MgMn (EN AW-6082), con los objetivos secundarios de:

- 5) Estudiar la naturaleza de los recubrimientos anódicos sobre las distintas aleaciones en el tradicional baño de ácido sulfúrico utilizado, mediante técnicas de ataque químico, gravimetría y microdureza, para poner de manifiesto las características que determinan la calidad de los mismos.
- 6) Precisar por gravimetría la extensión y persistencia temporal de los fenómenos de hidratación experimentados por las capas anódicas sin sellar durante su exposición en cámara húmeda y a las atmósferas naturales.
- 7) Iniciar un estudio comparativo de la durabilidad de los anodizados aprovechando las ventajas, muy poco frecuentes, de contar con espesores de recubrimiento que cubren la gama usual en las aplicaciones arquitectónicas, con aleaciones diferentes y con dos estaciones de ensayos naturales de corrosividades muy distintas.
- 8) Aprovechar la elevada sensibilidad de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), para comprobar el cese o continuidad de la evolución temporal de las distintas fases de los recubrimientos anódicos, precisando si sus características se igualan durante el envejecimiento o persisten las grandes diferencias iniciales atribuibles a los diferentes procesos de sellado o autosellado.
- 9) Analizar, con la ayuda de la espectrofotometría de rayos X (XPS), los posibles efectos de los precipitados de intermetálicos originados durante los tratamientos termo-mecánicos de obtención del producto semiacabado sobre las características de las capas de óxido formadas en la superficie de las distintas aleaciones de aluminio.

---

### **3.Procedimiento experimental**

---



### **3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Materiales y tratamiento de los recubrimientos de anodizado**

En la caracterización microestructural de los recubrimientos anódicos del aluminio se han utilizado chapas de aluminio de 1,5 mm de espesor, con una pureza nominal del 99,5%.

La preparación previa al anodizado de las probetas de aluminio de dimensiones 100 x 50 x 1,5 mm, consistió en una primera etapa de limpieza durante 5 minutos en una solución acuosa de ácido sulfúrico y de ácido crómico con 250 g/L y 50 g/L respectivamente, a una temperatura de entre 30 y 40°C. A continuación las probetas se decaparon en una solución acuosa de hidróxido sódico de 100 g/L durante 10 minutos a una temperatura de entre 50 y 60°C, y posteriormente se neutralizaron por inmersión durante unos segundos en la primera solución de limpieza. Al finalizar cada etapa, las probetas fueron sometidas a un profundo lavado con agua corriente y secadas con aire a presión.

El anodizado de las probetas de aluminio en ácido oxálico, se efectuó en una solución acuosa de ácido oxálico de 40 g/L y a una densidad de corriente aplicada de 1,5 A/dm<sup>2</sup> que correspondía a voltajes de 40 V. El tiempo de anodizado variaba en función del espesor de capa anódica deseado, que oscilaba entre 4 y 20 µm.

La anodización de las probetas de aluminio en ácido sulfúrico se realizó en soluciones acuosas de ácido sulfúrico de 180 g/L en masa, a una temperatura de 20°C y una densidad de corriente de 1,4 A/dm<sup>2</sup> (15-16 V). En este caso, el tiempo de anodizado se ajustaba para obtener espesores de capa anódica de entre 8 y 20 µm.

El tratamiento de sellado en caliente de los recubrimientos obtenidos en solución de ácido oxálico y de sulfúrico se realizó en agua desionizada a ebullición durante 2 minutos por cada micrómetro de espesor. El sellado en frío de los anodizados obtenidos en medio sulfúrico se realizó en una solución de 3,05 g/L de NiF<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O, 2,50 g/L de AcNi 4H<sub>2</sub>O y agua destilada hasta completar los 1000 cc. El pH de la solución de

sellado en frío es  $6 \pm 0,5$ , la temperatura de trabajo de 25 a 30°C, y el tiempo de tratamiento de 1 minuto por cada micrómetro de espesor de recubrimiento.

Para estudiar el efecto de autosellado y envejecimiento en la atmósfera, las probetas anodizadas en medio oxálico y sulfúrico se expusieron en una estación de ensayo situada en la terraza del CENIM en la Ciudad Universitaria de Madrid, durante 3 años.

El autosellado en cámara húmeda se efectuó por tratamiento de las probetas anodizadas en medio sulfúrico, en cámara de elevada humedad relativa, superior al 90%, a temperatura ambiente, con tiempos de exposición variables entre 1, y 8 semanas.

### ***3.1.1. Ensayos en curso***

La inquietud por conocer hasta que punto la composición de las aleaciones de aluminio comúnmente anodizadas altera las características de los óxidos anódicos y su respuesta frente a las atmósferas más diversas incitó a plantear un estudio, actualmente en curso, con distintos materiales de partida. Las aleaciones de aluminio ensayadas fueron la EN AW-Al 99,5 (EN AW-1050), la EN AW-AlCu4MgSi (EN AW-2017) en estado de temple y maduración natural (T4), la EN AW-AlMg3 (EN AW-5754) ligeramente deformada en frío (H111), y la EN-AW-AlSi1MgMn (EN AW-6082) en estado de temple y maduración artificial (T6). La composición química analizada de estas aleaciones se detallan en la Tabla 4 (porcentajes en masa) y, en adelante se designarán como Al 99,5%, AlCu4MgSi, AlMg3 y AlSi1MgMn, respectivamente.

**Tabla 4.-** Composición química de las aleaciones de aluminio (porcentaje en masa).

<b>Aleación</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Mg</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>	<b>Ti</b>
Al 99,5%	0,080	0,290	0,003	0,003	0,006	---	0,040	0,012
AlCu4MgSi	0.370	0.340	4.040	0.630	0.600	0.010	0.050	0.050
AlMg3	0,090	0,260	0,001	0,110	2,900	---	0,022	0,004
AlSi1MgMn	0,880	0,360	0,040	0,470	0,800	0,003	0,040	0,060

La preparación y anodizado de las probetas se ajusta a lo descrito en el apartado 3.1, con la salvedad de que la anodización se efectuó exclusivamente en el baño de ácido sulfúrico. Los tiempos de anodización fueron variables, elegidos para producir recubrimientos de 7, 17 y 27  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. A una parte de las probetas se les aplicó un sellado hidrotérmico tradicional (SHT), en agua desionizada a la temperatura de ebullición, durante 60 min, tiempo suficiente para conseguir los índices de calidad de sellado exigidos por la industria, incluso en los recubrimientos de mayor espesor.

#### *3.1.1.1. Ensayos de exposición atmosférica*

Muestras por duplicado de las aleaciones desnudas y anodizadas con los tres espesores de recubrimiento mencionados, selladas y sin sellar, se expusieron, a un ángulo de 45°, en Junio de 2004, en paneles estándar instalados en la azotea del CENIM, en la Ciudad Universitaria de Madrid, y en Alicante, en las instalaciones de Alcoa, a 100 m de la línea de costa. Las categorías de corrosividad estimadas según la norma ISO 9223, son C2 y C4 para las estaciones de Madrid y Alicante, respectivamente.

### **3.2. Métodos de ensayo**

#### ***3.2.1. Microscopía electrónica***

El examen de los recubrimientos anódicos del aluminio mediante técnicas de microscopía electrónica proporcionan información fundamental sobre su estructura característica y los cambios que se producen por efecto del tratamiento de sellado [16, 20, 22, 26-30, 36, 37, 39, 40, 64, 84, 90, 91, 116, 119, 123-136].

Hasta hace relativamente pocos años no se disponía en el CENIM del microscopio electrónico de transmisión (MET), y en la inquietud por penetrar en los detalles microestructurales se contó con la ayuda del Centro de Microscopía Electrónica “Luis Bru” de la Universidad Complutense de Madrid [64, 66, 67]. Los intentos con el modelo de microscopía electrónica de barrido (MEB) con el que se contaba en CENIM no resultaron satisfactorios, a causa de su insuficiente resolución. Al intentar facilitar la observación a través de la anodización en baños de ácido oxálico, en los que se consiguen recubrimientos con tamaños de celda bastante mayores, no se resolvían las



dificultades. La adquisición del equipo de MET abrió un amplio campo de posibilidades para penetrar en la micro y nanoestructura de los recubrimientos anódicos.

Surge entonces la curiosidad por saber hasta qué punto los anodizados obtenidos en ácido sulfúrico, los más utilizados con mucho industrialmente, dan respuestas similares o significativamente diferentes en las exposiciones atmosféricas de larga duración, que los obtenidos en baños de ácido oxálico, empleados sistemáticamente para conocer en detalle las diferentes etapas del complejo mecanismo de sellado. En consecuencia, se afrontó un estudio comparativo de ambos tipos de anodizados, con una gran variedad de técnicas, hasta un periodo de tiempo de 5 años que, estimamos, otorga ya amplia validez a las conclusiones que puedan obtenerse.

El núcleo de la investigación, su parte más innovadora, lo constituyen las técnicas de microscopía electrónica. Las posibilidades del nuevo equipo de MEB, de mucho mayor poder de resolución permitió, desde las primeras exploraciones, precisar detalles estructurales de la superficie de los anodizados y de las capas fracturadas que, hasta el momento, nos estaban vedados y, además, con una preparación de las muestras incomparablemente más sencilla que la requerida en MET. No obstante, son visiones parciales de un todo, por cuya razón se complementan los estudios de microscopía electrónica con los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, de elevadísima sensibilidad para precisar los cambios que se producen en los parámetros físico-químicos de las capas porosa y barrera, y “las técnicas de siempre” de observación visual y gravimetría, que no por su simplicidad son menos importantes que las anteriores.

En el estudio de estos recubrimientos debemos considerar dos planos de observación, el perpendicular y el paralelo a la superficie del recubrimiento de anodizado. El examen en microscopio electrónico de planos perpendiculares proporciona información de la capa barrera y de la capa porosa, y permite el estudio de los poros en su dirección de crecimiento y de su evolución por efecto del sellado. En la sección paralela a la superficie de la muestra, es posible resolver las celdas de óxido, el diámetro medio de los poros y estimar la fracción de volumen ocupada por estos. También, el estudio

escalonado de estas secciones, a distintas distancias de la interfase metal-óxido, puede aportar una visión tridimensional de las capas de óxido obtenidas por anodizado del aluminio.

Para el examen en microscopio electrónico de los recubrimientos de anodizado es necesario preparar adecuadamente la muestra de estudio. La técnica de preparación de muestra dependerá de la sección objeto de estudio y de la técnica de microscopía electrónica utilizada.

En microscopía electrónica de transmisión es necesaria la preparación de muestras transparentes al haz de electrones, y puede efectuarse mediante obtención de réplicas o de láminas delgadas. La técnica de réplicas se utiliza preferentemente para estudio de secciones perpendiculares, y se obtienen de secciones fracturadas del recubrimiento de anodizado. La preparación de láminas delgadas se realiza por dos procedimientos diferentes, el adelgazamiento por haz iónico, para examen de secciones paralelas al plano de la superficie, y el corte con ultramicrotomo para estudio de secciones perpendiculares.

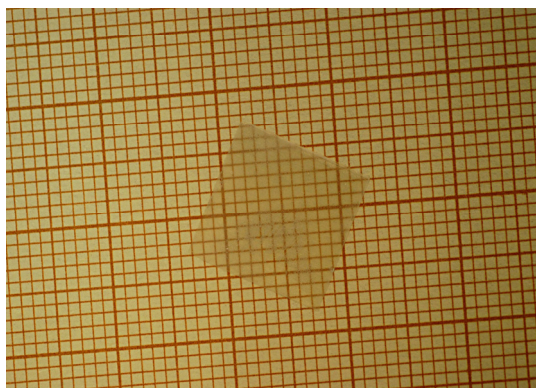
En microscopía electrónica de barrido de alta resolución, puede observarse directamente la sección objeto de estudio, con una preparación de muestra muy sencilla. El estudio de las secciones perpendiculares se realiza directamente sobre una superficie de fractura del recubrimiento de anodizado, mientras que para el examen de secciones paralelas al plano de superficie basta con un pulido con pasta de diamante y acabado de magnesia para conseguir una superficie apta para su examen microscópico.

#### *3.2.1.1. Preparación de muestras para examen en microscopio electrónico de transmisión de secciones paralelas al plano de la superficie*

La preparación de estas muestras se realizó por adelgazamiento con haz iónico del recubrimiento de anodizado.

El recubrimiento de anodizado se separa de la chapa metálica por ataque químico con una solución de cloruro mercúrico 0,05 M, que se amalgama con el aluminio metálico y

libera la capa de óxido. Esta película, de espesor igual a la del recubrimiento de anodizado (figura 9), se lava con agua, se deposita sobre papel de filtro y se seca a temperatura ambiente.



**Figura 9.** Recubrimiento de anodizado extraído por ataque químico del sustrato metálico. Puede comprobarse que la transparencia del mismo permite apreciar el cuadriculado del papel.

El adelgazamiento de la citada película se efectuó por bombardeo con haz iónico en corriente de argón, a un voltaje de aceleración de 5 kV, ángulo de incidencia del haz de 15°, y corriente iónica de 0,5 mA, utilizando un equipo marca GATAN, modelo Duomill 600.

Las probetas así obtenidas, se estudiaron en un microscopio electrónico de transmisión del CENIM, marca JEOL, modelo JEM 2010, con tensión de aceleración de 200 kV y pieza polar HRP 20, equipado con goniómetro eucéntrico, precámara, brazo de doble inclinación Gatan, cámara de observación externa y sistema de microanálisis por dispersión de energía Link Isis con detector Link “pentafet”. Poder de resolución de 0,25 nm entre puntos y 0,14 nm entre líneas.

Esta técnica de preparación de muestras no fue efectiva en los productos sellados en frío, pues a diferencia de lo que ocurre con los recubrimientos anodizados sin sellar y en los sellados en agua a ebullición, los productos obtenidos en el ataque con cloruro de mercurio corresponden a pequeñas partículas filiformes que no permiten su manipulación posterior para adelgazamiento con haz iónico.

*3.2.1.2. Preparación de muestras para examen en microscopio electrónico de barrido de secciones paralelas al plano de superficie*

Las secciones del recubrimiento, paralelas al plano de la superficie, se obtuvieron mediante pulido con pasta de diamante de 3 y 1  $\mu\text{m}$ , y acabado con magnesia. Esta forma de operar nos permite seleccionar la sección de observación, paralela al plano de la superficie, a distintas distancias de la superficie exterior del recubrimiento, por desgaste controlado de la capa anódica, determinando el espesor remanente del recubrimiento por el método de corrientes de Foucault utilizando un equipo Elcometer 300.

Las probetas después de pulidas se atacaron con ácido fosfórico al 10% en masa durante 30 segundos, se lavaron con alcohol en un baño de ultrasonidos y se metalizaron en vacío con platino en un evaporador marca JEOL, modelo JEE 4B, para reducir el efecto de carga de la superficie de observación debido al haz de electrones, y mejorar así el contraste y la imagen.

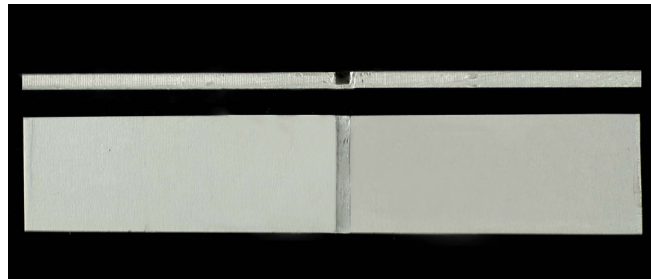
El examen de las probetas se realizó en un microscopio electrónico de barrido con filamento de emisión de campo tipo Schottkey, marca JEOL, modelo JSM 6500F, equipado con detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados, así como de sistema de microanálisis por dispersión de energía Oxford Inca y cámara de infrarrojos. Posee una resolución teórica de 1,5 nm (15 kV), 5 nm (1kV).

El estudio de estas probetas se completó con la realización de medidas de diámetro de poro, en un analizador de imagen con un programa de la casa Optimas<sup>®</sup>.

Para examen de la superficie del aluminio metálico en contacto con la capa anódica, se elimina el recubrimiento de óxido por inmersión en una mezcla fosfocrómica [137], que no ataca el aluminio metálico. El estudio de esta superficie permite la caracterización dimensional de las celdas de óxido en la estructura de estos recubrimientos.

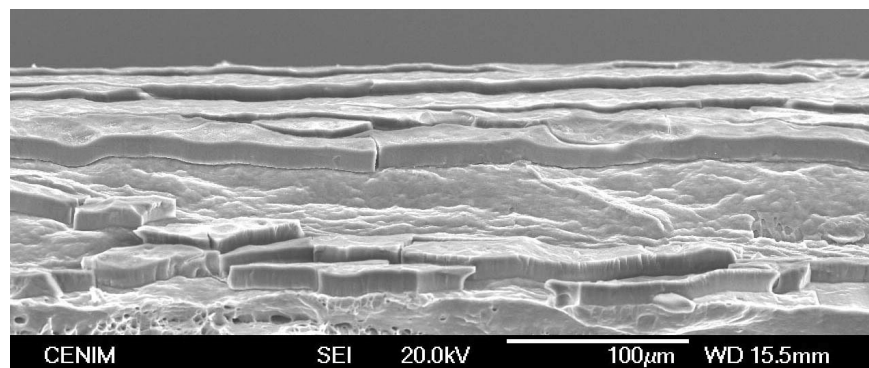
***3.2.1.3. Preparación de muestras para examen en microscopio electrónico de barrido de secciones perpendiculares***

Las secciones perpendiculares se obtuvieron mediante fractura en tracción de la capa de óxido. La preparación de muestras para el examen de superficies de fractura se obtiene mecanizando probetas de dimensiones 50 x 10 x 1,5mm, que presentan una entalla en la zona central de la misma (figura 10). Después de realizado el ensayo de tracción, obtenemos las superficies de fractura objeto de estudio.



**Figura 10.** Probeta de tracción utilizada para la obtención de las superficies de fractura.

Las superficies de fractura así obtenidas, se lavaron en alcohol en un baño de ultrasonidos, se metalizaron en vacío con platino, y se examinaron en microscopio electrónico de barrido, cuya apariencia a bajos aumentos es de pequeños islotes (figura 11).



**Figura 11.** Vista general de las superficies de fractura.

### ***3.2.2. Ensayo de microdureza***

Se realizó ensayo de microdureza Vickers con carga de 1 kgf en las capas de óxido de aluminio selladas y sin sellar sobre probetas preparadas para metalografía de secciones perpendiculares de corte, utilizando un microdurómetro marca WILSON WOLPWERT, modelo 401MVA.

### ***3.2.3. Método de ensayo para la medida del espesor de la capa de óxido***

El espesor de la capa de óxido se ha determinado por el método de ensayo normalizado en UNE 38-013 [138], basado en el principio de las “corrientes de Foucault” o “corrientes de Eddy”. En este trabajo, se ha utilizado un equipo marca ELCOMETER, modelo 300. El ajuste del cero y el calibrado del equipo se efectúa mediante piezas patrón con espesores de recubrimiento contrastados de 12,5, 19 y 22,1  $\mu\text{m}$ .

Este procedimiento de medida, también se ha utilizado para control del espesor remanente de las capas anódicas en el estudio con microscopio electrónico de barrido de la estructura y modificaciones asociadas a los tratamientos de sellado.

El espesor de la capa de óxido también se ha controlado, ocasionalmente, por el método micrográfico [139], basado en la observación en microscopio óptico de una sección perpendicular del producto anodizado preparada para metalografía. El equipo utilizado ha sido un microscopio metalográfico marca OLYMPUS, modelo PME 3, equipado con ocular micrométrico y micrómetro objeto.

### ***3.2.4. Ganancia de masa***

Durante los procesos de sellado, autosellado y envejecimiento de los recubrimientos de anodizado del aluminio, se produce absorción de agua con resultado de un incremento de su masa. Por ello, es práctica habitual en los ensayos de laboratorio, seguir la evolución de estos procesos por control de la masa del recubrimiento.

En los ensayos en curso con las 4 aleaciones enumeradas en el apartado 3.1.1, aparte de la caracterización de los procesos de sellado y autosellado, interesaba conocer la eficacia de la operación de anodizado, la porosidad de los recubrimientos obtenidos, su

reactividad en el baño anodizado, o incluso la de las aleaciones en el de decapado previo a la anodización, para conocer la viabilidad de las operaciones industriales y las características macroscópicas que definen la calidad de las capas. Por consiguiente se realizaron pesadas después del decapado previo a la anodización (P1), recién anodizadas las probetas (P2), a continuación de un sellado prolongado para saturar totalmente los poros (P3), y después de eliminada la capa de óxido en mezcla fosfocrómica a ebullición (P4) [137]. Las muestras expuestas a la atmósfera se controlaron después de 6, 12 y 24 meses (P5).

La diferencia P2-P1 proporciona la cantidad de óxido formado durante la anodización; P4-P1 informa de la cantidad de aluminio consumida para formar el óxido; el cociente entre ambas cantidades P2-P1/P4-P1 proporciona una estimación de la eficacia del proceso de anodización, la llamada relación de recubrimiento (coating ratio); P3 - P2 determina la ganancia de masa en el sellado y permite la evaluación de la porosidad del recubrimiento si se conoce el espesor del mismo y se acepta que los poros se han saturado de agua. P5-P3 y P5-P2 reproducen los cambios de masa debidos a la exposición atmosférica de las probetas selladas y sin sellar, respectivamente.

El control de ganancia de masa se llevó a cabo por pesada de las probetas antes y después de los tratamientos en una balanza analítica de precisión 0,1 mg.

### ***3.2.5. Análisis de los óxidos superficiales mediante XPS***

La composición y el espesor de las delgadas películas pasivantes de óxido presentes sobre el metal después del decapado químico se determinaron mediante XPS. Para el cálculo del espesor se utilizó la expresión dada por Roberts y col [140]:

$$d_o \text{ (nm)} = \lambda_o \sin \theta \ln[(I_o \times \lambda_{\text{metal}} \times N_m) / (I_m \times \lambda_{\text{oxide}} \times N_o) + 1] \quad (5)$$

donde  $d_o$  es el espesor de la capa de óxidos de aluminio (en nm);  $\theta$  es el ángulo de salida de los fotoelectrones,  $I_m$  e  $I_o$  son las intensidades de las componentes del aluminio en estado metálico y como óxido del pico Al2p,  $\lambda_{\text{metal}}$  y  $\lambda_{\text{oxide}}$  son los caminos libres medios de los fotoelectrones en el sustrato y en la capa de óxido y  $N_m$  y  $N_o$  las proporciones en volumen de los átomos de aluminio en el metal y en el óxido.

Para la realización de los análisis de superficie de las muestras estudiadas se utilizó un espectrómetro VG Microtech, modelo MT 500 y una fuente de rayos X con un ánodo de magnesio (energía de la radiación  $K_{\alpha}$  = 1253.6 eV), operando a un voltaje de 15 KeV y una corriente de emisión de 20 mA (300 W). Durante el experimento la presión de trabajo en la cámara de análisis del sistema de UHV (Ultra-High Vacuum) se mantuvo inferior a  $1 \times 10^{-9}$  Torr. El espectrómetro se calibró periódicamente utilizando las líneas Ag  $3d_{5/2}$  (368,3 eV) y Au  $4f_{7/2}$  (84,0 eV). Para conocer los elementos presentes sobre la superficie de la muestra se realizó un espectro general, y para conocer la cantidad y el estado de combinación (valencia) de cada elemento se realizaron espectros de alta resolución.

Para la obtención de perfiles de concentración (distribución de elementos en función del espesor de la muestra) se ha utilizado el decapado de la superficie por bombardeo con iones argón. Para el bombardeo se empleó un cañón de iones EXO5 incorporado al equipo, provisto de una unidad de barrido para rastrear el haz, operando a un voltaje de 5 kV, una intensidad de 10 mA y una presión de  $1 \times 10^{-7}$  Torr. La corriente de muestra fue de 1  $\mu$ A durante el bombardeo. De acuerdo con las informaciones recogidas en la bibliografía [135, 141] esta corriente de muestra equivale a una velocidad de decapado de 2 Å/min.

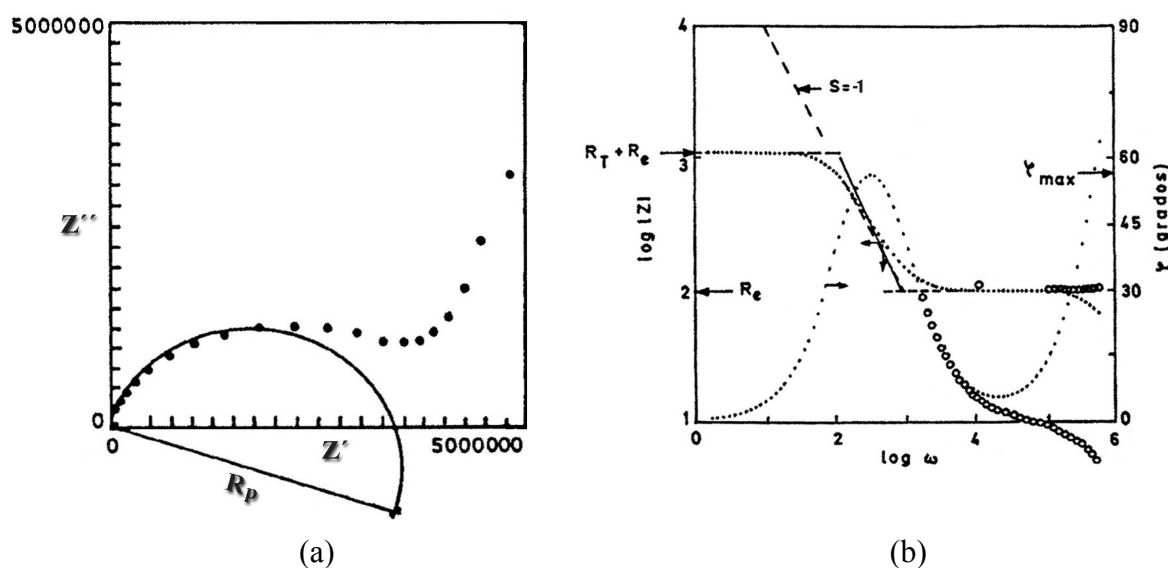
### ***3.2.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)***

Mediante este ensayo se detectan modificaciones de las propiedades eléctricas de los recubrimientos de anodizado por efecto del sellado, y en la actualidad se utiliza con frecuencia en el control y estudio de los mecanismos de los procesos de sellado [53-55, 90, 112, 114, 116, 142-156]. Esta técnica de ensayo proporciona igualmente información sobre la evolución de las capas anódicas por efecto del envejecimiento [53, 55, 62-70, 90, 119].

Los datos obtenidos mediante técnicas de impedancia con corriente alterna se representan habitualmente en diagramas de Nyquist y diagramas de Bode, siendo quizás el más adecuado éste último, porque debido a sus coordenadas logarítmicas permite apreciar, en una sola gráfica, diferencias enormes en las respuestas.



El diagrama de Nyquist representa la parte imaginaria de la impedancia, es decir su reactancia capacitiva con signo negativo, frente a la parte real de la impedancia, es decir su componente resistivo (figura 12a), mientras que en los diagramas de Bode se representan la evolución del logaritmo del módulo de la impedancia,  $\log |Z|$  o del ángulo de fase,  $\gamma$ , frente al logaritmo de la frecuencia,  $\log \omega$  (figura 12b)

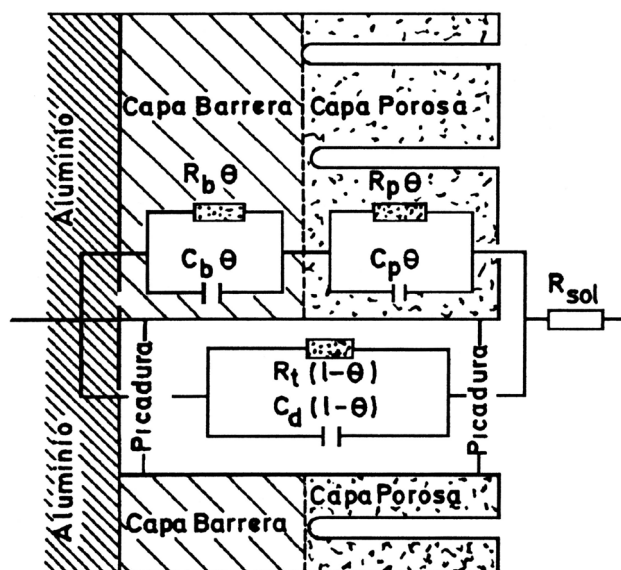


**Figura 12.** Representación de los datos de impedancia obtenidos mediante técnicas de impedancia con corriente alterna (a) diagramas de Nyquist, y (b) diagrama de Bode.

En las representaciones del diagrama de Nyquist, el valor resultante de extrapolar el arco de circunferencia hasta intersectar con el eje de abscisas determina  $R_p$ , que indica el valor de la resistencia o impedancia atribuible a la capa porosa, sin embargo la resistencia de la capa barrera,  $R_b$ , es tan elevada que no llega a definirse en el intervalo de frecuencias empleado.

En los diagramas de Bode, las resistencias se obtienen por un trazado horizontal, ya que su valor es independiente de la frecuencia, y con un ángulo de fase pequeño. Las capacidades puras se encuentran definidas por ángulos de fase cercanos a  $-90^\circ$  y por rectas de pendiente  $-1$ , debido a que la resistencia que ofrece un condensador al paso de corriente es inversamente proporcional a la frecuencia angular. Extrapolando los tramos rectos hasta frecuencia angular unidad, se puede deducir el valor de la capacidad que los define.

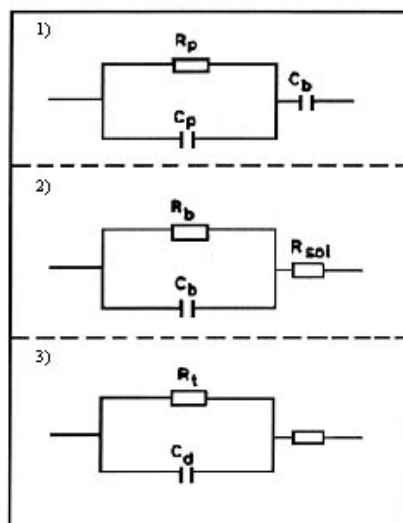
En la modelización de los diagramas de impedancia para el estudio de los recubrimientos anódicos sellados y sin sellar, se han propuesto diversos circuitos equivalentes. Uno de los más completos (figura 13) contempla la posibilidad de que las capas barrera y porosa estén en perfecto estado, o con defectos que afectan únicamente a la capa porosa o que penetran hasta el metal base [155].



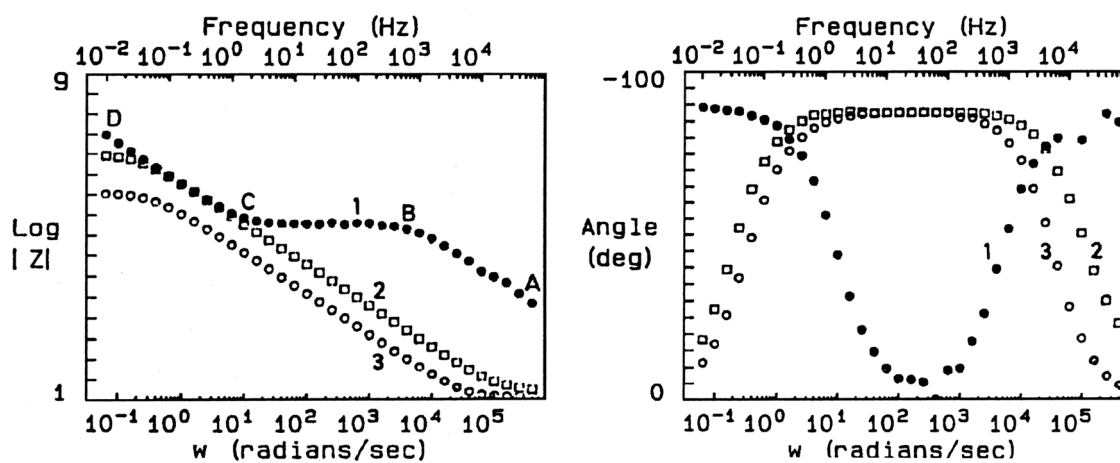
**Figura 13.** Esquema del circuito equivalente para el aluminio anodizado [155].

En este esquema, las capas barrera y porosa se oponen en serie al paso de las señales eléctricas, siendo  $R_p$  y  $C_p$  la resistencia y capacidad de la capa porosa, y  $R_b$  y  $C_b$ , la resistencia y capacidad de la capa barrera. En el caso de que los recubrimientos presenten defectos, éstos representan un camino en paralelo para el paso de corriente, siendo  $\theta$  la fracción de superficie exenta de defectos y  $(1 - \theta)$  la fracción de superficie defectuosa. Si los defectos alcanzan el metal base, el camino paralelo estará constituido por la capacidad de la doble capa,  $C_d$ , y la resistencia de transferencia,  $R_T$ , que corresponde al sistema aluminio sin anodizar-solución de ensayo. Finalmente,  $R_{sol}$ , representa la resistencia de la solución en serie con las capas de óxido.

Dependiendo de la situación real en que se encuentre la capa anódica, los circuitos equivalentes necesarios son mas sencillos tal y como puede apreciarse en la figura 14, correspondiendo a cada uno de los casos los diagramas de Bode de la figura 15.



**Figura 14.** Modelos de circuito equivalente correspondientes a: (1) anodizado bien sellado, (2) anodizado sin sellar, y (3) aluminio sin anodizar.



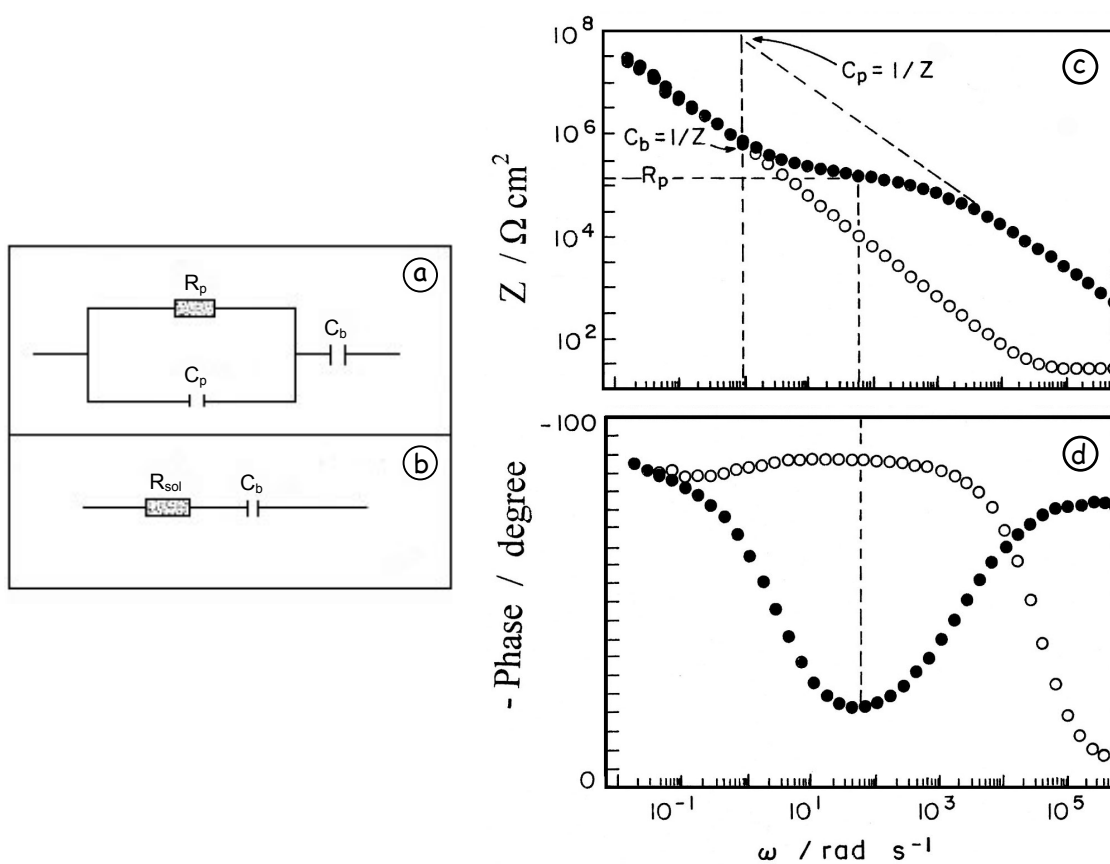
**Figura 15.** Diagramas de impedancia correspondientes a los modelos de circuito equivalente de la figura (anterior).

En los anodizados sin sellar la capa porosa no ofrece resistencia y el circuito equivalente puede simplificarse al mostrado en la figura 14-2, correspondiéndole un diagrama de Bode como el de la línea 2 de la figura 15, que representa el comportamiento de la capa barrera o de las capas anódicas sin sellar. En el caso de que faltara también la capa barrera del circuito, éste se simplificaría al mostrado en la figura 14-3, al que le corresponde un diagrama de Bode como el de la línea 3 y que representa el caso del aluminio sin anodizar. En estos dos últimos casos, el tramo recto de pendiente  $-1$  que cubre casi todo el intervalo de frecuencias, viene definido por las capacidades  $C_b$  o  $C_d$ . A frecuencias muy elevadas se define  $R_{sol}$  y a bajas frecuencias  $R_T$ . El valor de  $R_b$  es tan elevado que no se revela ni a 0,1 mHz, que es la mínima frecuencia que se utilizó en los ensayos.

Si el recubrimiento anodizado carece de defectos, la interfase aluminio metálico-solución no existe y los circuitos equivalentes para los anodizados sellados y sin sellar se reducen a los esquematizados en los esquemas a) y b) de la figura 16, respectivamente. En los anodizados sin sellar los poros abiertos cortocircuitan la solución con la capa barrera, pero con una  $R_b$  tan grande que se fuerza a la corriente a circular exclusivamente por  $C_b$ , resultando el simplícísimo CE del esquema 16b. Las partes c) y d) de la figura 16 reproducen los diagramas de Bode típicos de un anodizado sin sellar (o) y de otro correctamente sellado en agua desionizada a ebullición, 2,5 min./ $\mu\text{m}$  de espesor (●).

Puede comprobarse que en un amplio campo de frecuencias la impedancia de los anodizados sellados y sin sellar difiere en 2-3 órdenes de magnitud, convirtiendo a la EIE en una herramienta extraordinariamente sensible para discernir la calidad del sellado o detectar cambios en las características de las capas barrera y porosa.

La figura muestra, así mismo, en forma esquemática, la manera de estimar las capacidades de las capas barrera y porosa,  $C_b$  y  $C_p$ , por extrapolación de los tramos rectos a la frecuencia angular  $\omega=1$ , y como puede estimarse la resistencia de la capa porosa,  $R_p$ , por el valor de  $Z$  correspondiente al ángulo de desfase mínimo  $\theta$  [45].

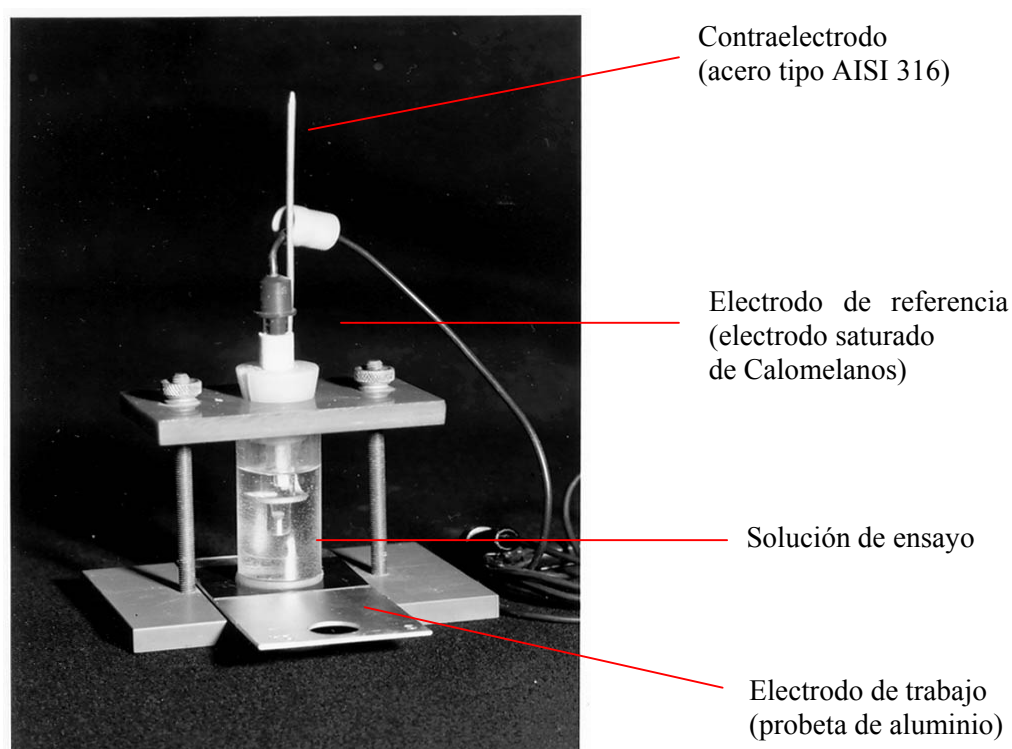


**Figura 16.** Circuitos equivalentes simplificados para los anodizados sellados (a) y sin sellar (b) y diagramas de impedancia típicos de un anodizado correctamente sellado (●) y de otro sin sellar (○) (c y d).

Por tanto podemos determinar en la práctica los parámetros que caracterizan las propiedades de las capas anódicas,  $C_p$ ,  $R_p$  y  $C_b$ , capacidad y resistencia de la capa porosa, y capacidad de la capa barrera respectivamente. Se admite que cuanto mayor es  $R_p$  y menor  $C_p$  mayor es el grado de sellado y por tanto, mejor es la calidad del sellado [142].

Las medidas de EIE se realizaron en una célula electroquímica convencional (figura 17). La disolución utilizada en estos ensayos es sulfato potásico del 3,5% en peso, sin agitación, aireada y a la temperatura de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , y la superficie expuesta a la acción de la disolución fue de  $1 \text{ cm}^2$ . Las medidas de impedancia se efectuaron en un rango de frecuencias de 100 kHz a 0,001 Hz, con un analizador de la respuesta de frecuencia tipo

Solartron 1250, bajo control potencioestático al potencial en circuito abierto, con un potencioestado PAR 273. La amplitud de la señal fue de 5 mV y las medidas se obtuvieron imponiendo un ciclo de estabilización y tres ciclos de tiempo de integración. Los datos de capacidad y resistencia se obtuvieron utilizando el software “ZPLOT” [156].



**Figura 17.** Fotografía de la célula electrolítica utilizada en los ensayos de impedancia.



---

## **4.Resultados experimentales**

---





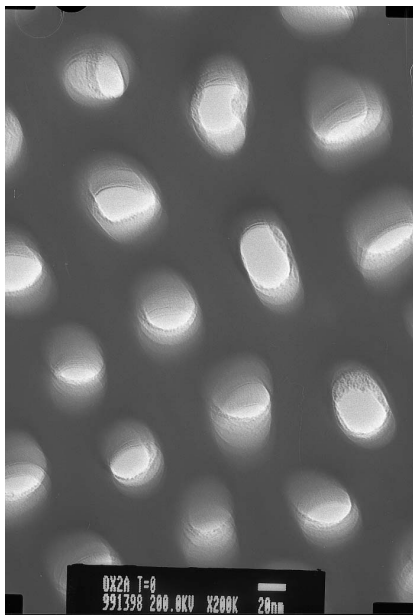
## **4. RESULTADOS EXPERIMENTALES**

### **4.1 Caracterización de la estructura en los recubrimientos de anodizado obtenidos en aluminio del 99.5% de pureza nominal, tipo EN AW-Al 99,5, mediante técnicas de microscopía electrónica.**

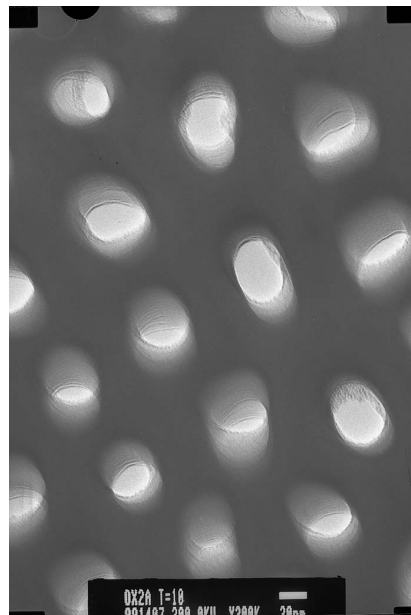
#### ***4.1.1 Recubrimientos de anodizado obtenidos en ácido oxálico.***

##### ***4.1.1.1 Examen en MET de secciones paralelas al plano de superficie en los productos anodizados sin sellar y sellados en agua a ebullición.***

La observación en MET de la capa anódica sin sellar define el contorno redondeado de los poros, con una distribución geométrica bien ordenada que debe atribuirse a la estructura general de celdas hexagonales con un poro central (figura 18). En este estado no se resuelve la banda límite de las celdas, no se aprecian variaciones significativas de la estructura de las distintas zonas de las paredes de celda, y la estructura es razonablemente estable al haz de electrones del MET, no detectándose alteraciones significativas para tiempos de exposición de hasta 10 minutos (figura 19).



**Figura 18.** Estructura del recubrimiento anódico sin sellar obtenida instantáneamente (x 200K).



**Figura 19.** Estructura del recubrimiento sin sellar después de 10 minutos de exposición al haz de electrones (x 200K).

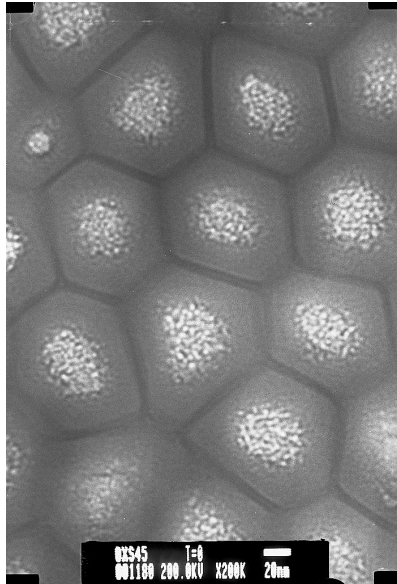
En los productos anodizados y sellados (figura 20a), podemos diferenciar las tres zonas características de la estructura de estos recubrimientos después de sellados hidrotérmicamente: el poro con un producto de relleno, constituido por un agregado de partículas y poros de tamaño aproximado 2 –3 nm; el material de las paredes de celda en forma de un óxido más compacto, uniforme, de tonalidad gris, y la banda límite de las paredes de celda, de tonalidad gris oscuro.

La definición más precisa aquí de la capa de óxido, con una definición perfecta de la banda límite, debe atribuirse a la incorporación de agua al recubrimiento por efecto del tratamiento hidrotérmico y a su reacción con el metal de las paredes de celda, que está contaminado con aniones ácidos del electrolito [11, 22, 29, 36, 42]. En este estado, el recubrimiento es inestable al haz de electrones del MET. Por efecto de la irradiación se produce una homogeneización del material contenido en las celdas, manteniéndose prácticamente inalterado el de las bandas límite.

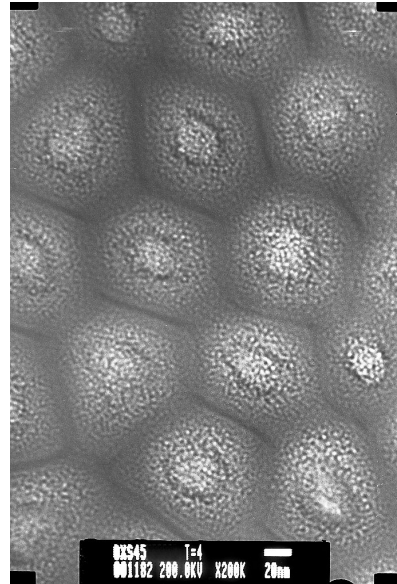
La serie de figuras 20a-20d pone de relieve que la citada homogeneización es progresiva con el tiempo de irradiación, y para tiempos del orden de 10 minutos, el material de la pared de la celda y el de relleno de los poros manifiesta una estructura similar (figura 20d). La estabilidad del material de la banda límite es una consecuencia de sus características de composición, que de acuerdo a lo establecido por otros investigadores [22, 36, 39-42], debe corresponder a alúmina prácticamente pura, no contaminada con aniones ácidos del electrolito de anodizado.

Este comportamiento por efecto de la irradiación de electrones es indicativo de que los productos anodizados del aluminio se encuentran en un estado metaestable, y pueden evolucionar lentamente a temperatura ambiente hacia productos más estables, de mejores propiedades protectoras, con el tiempo de exposición a la atmósfera.

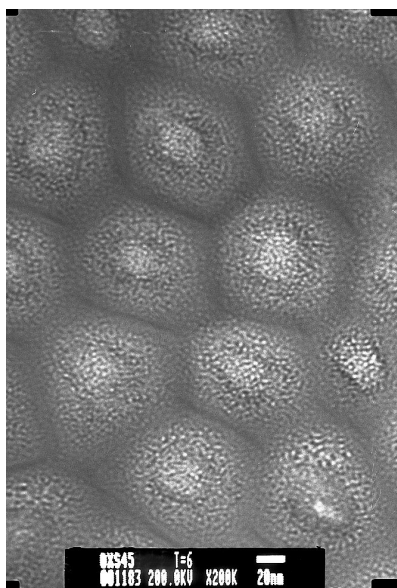
El estudio de la figura 20 permite determinar un diámetro medio de los poros de 59 nm, un diámetro de celda de 80 nm, y una anchura media de la banda límite de las celdas de 3,8 nm.



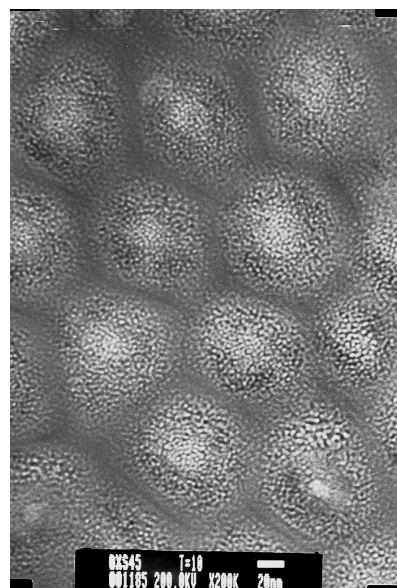
(a)



(b)



(c)



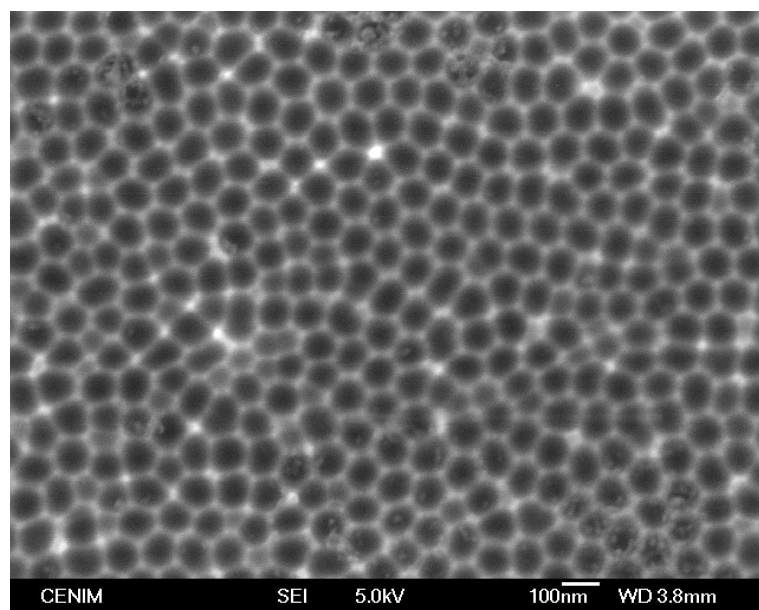
(d)

**Figura 20.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado y sellado (a) obtenida instantáneamente, (b) transcurridos 4 minutos, (c ) transcurridos 6 minutos y (d) transcurridos 10 minutos de exposición al haz de electrones (x 200K).

*4.1.1.2. Examen en MEB de secciones paralelas al plano de la superficie en los productos anodizados sin sellar y sellados en agua a ebullición.*

La figura 21 muestra la interfase metal-recubrimiento de óxido, obtenida por disolución de la capa de óxido anódico en mezcla fosfocrómica. Las diferencias de contraste en zona de banda límite respecto del interior de las celdas están asociadas al contorno de crecimiento característico de la capa de óxido, en forma hemiesférica, sobre la superficie metálica, y ponen de manifiesto la estructura de celdas hexagonales compactas que desarrollan este tipo de recubrimientos.

El tamaño medio de las celdas estimado de esta figura es del orden de 86 nm, lo que significa una densidad de  $2,08 \times 10^{10}$  celdas  $\text{cm}^{-2}$ .

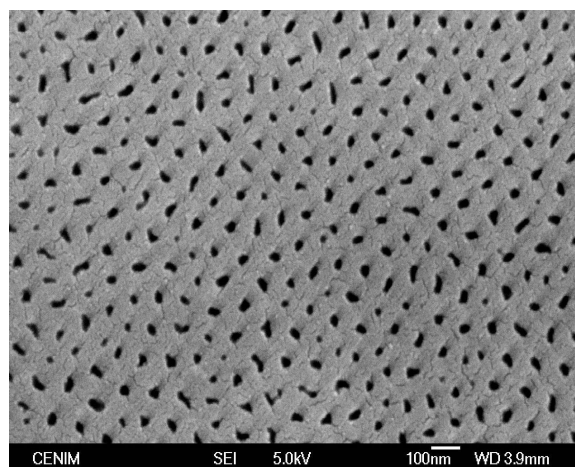


**Figura 21.** Micrografía de la estructura de celdas hexagonales en la superficie metálica del aluminio en contacto con la capa anódica (x 60K).

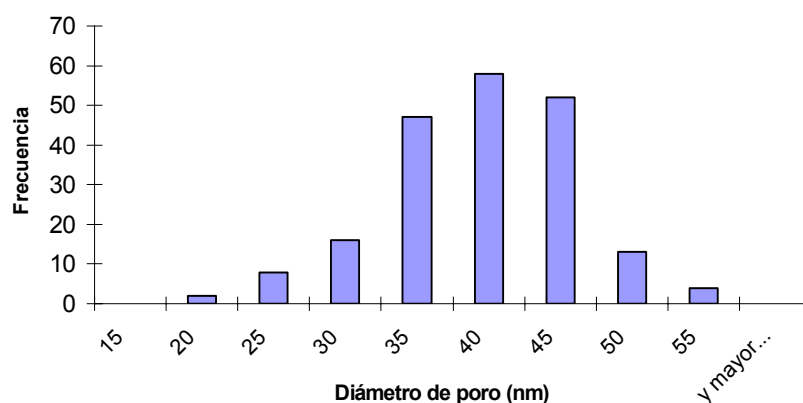
La figura 22 muestra la estructura del recubrimiento anodizado en ácido oxálico de 8  $\mu\text{m}$  de espesor y sin sellar, en una sección paralela al plano de la superficie situado a una distancia aproximada de 3  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior, y la figura 23 representa la estructura de este mismo recubrimiento después de sellado en agua a ebullición, en una sección de observación equivalente a la anterior. En estas figuras se resuelven los poros de la capa anódica sin sellar, así como su obturación por efecto del sellado hidrotérmico, diferenciándose la zona de reacción del material de la celda con el agua del tratamiento para formar los productos de transformación, bohemita o seudoboheimita, que obturan los poros. El diámetro medio de los poros en el producto sellado, del orden de 50 nm, es mayor que el observado en los anodizados sin sellar, 37 nm.

Esta variación de los diámetros antes y después del sellado hidrotérmico es indicativo de que el agua incorporada en el tratamiento de sellado disuelve parte del material de las celdas para reprecipitar posteriormente en forma de un óxido hidratado, de mayor volumen, con resultado de obturación de los poros.

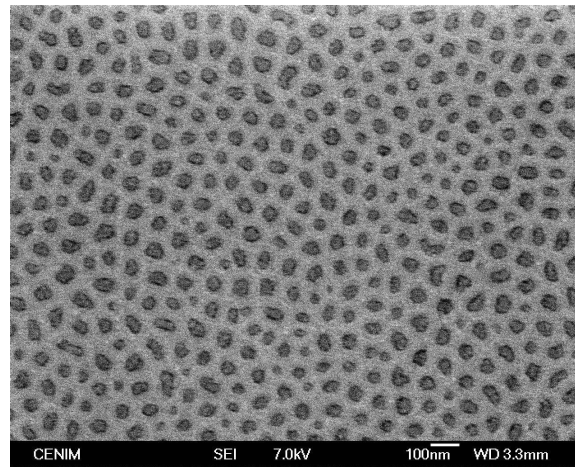
Los resultados de la observación en la sección paralela al plano de superficie obtenida en la parte media del recubrimiento sellado son similares a los obtenidos en la sección de observación próxima a la superficie, determinándose un diámetro medio de los poros de 50 nm (figura 24).



Diámetro de poro (nm)	Frecuencia	Estadística	
15	0	Media	36,90
20	2	Error típico	0,46
25	8	Mediana	37,73
30	16	Moda	34,88
35	47	Desviación estándar	6,56
40	58	Mínimo	17,42
45	52	Máximo	51,44
50	13	Suma	7380,81
55	4	Cuenta	200
y mayor...	0		

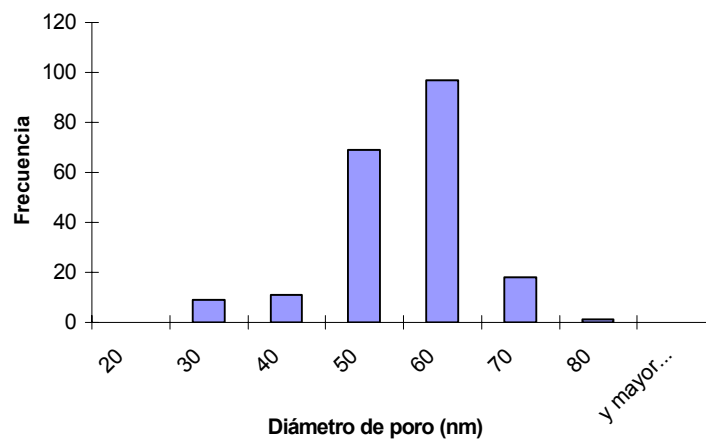


**Figura 22.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico sin sellar en una sección paralela al plano de superficie situada a una distancia aproximada de 3  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior (x 60K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.



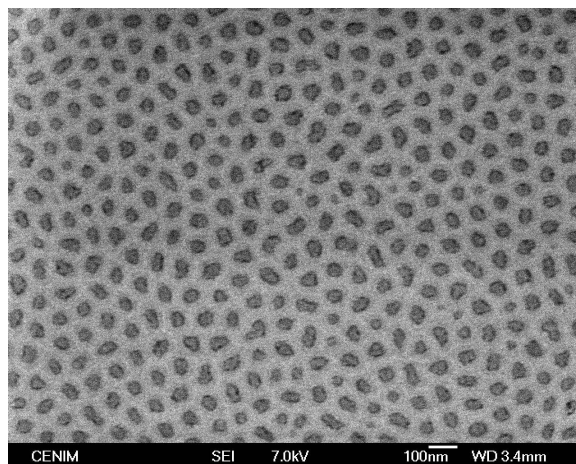
<i>Diámetro de poro (nm)</i>	<i>Frecuencia</i>
20	0
30	9
40	11
50	69
60	97
70	18
80	1
y mayor...	0

<i>Estadística</i>	
Media	50,24
Error típico	0,60
Mediana	51,25
Moda	52,57
Desviación estándar	8,65
Mínimo	25,47
Máximo	72,96
Suma	10298,74
Cuenta	205



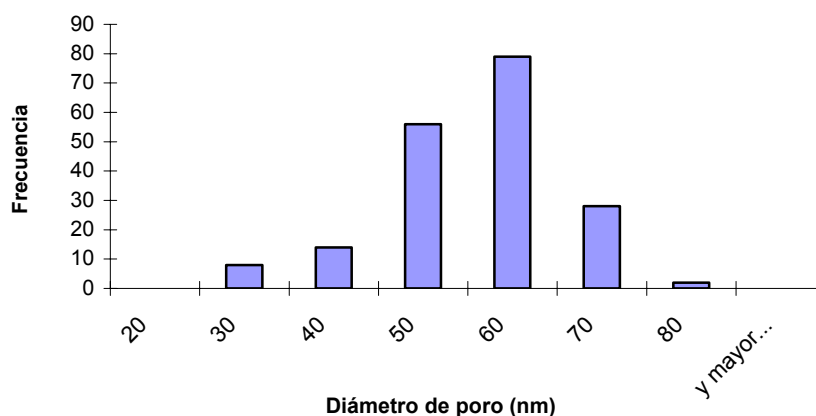
**Figura 23.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico sellado en agua a ebullición en una sección paralela al plano de superficie situada a una distancia aproximada de 3  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior (x 60K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.





<i>Diámetro de poro (nm)</i>	<i>Frecuencia</i>
20	0
30	8
40	14
50	56
60	79
70	28
80	2
y mayor...	0

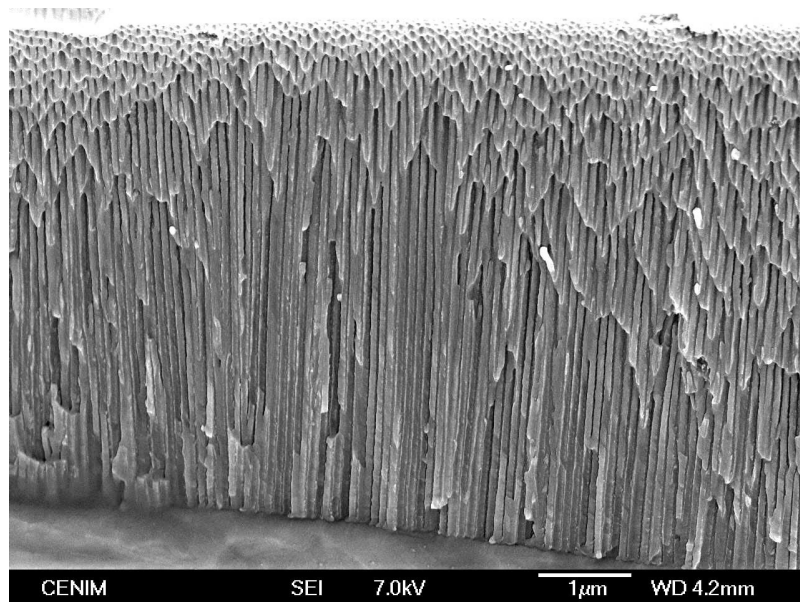
<i>Estadística</i>	
Media	50,65
Error típico	0,69
Mediana	51,34
Moda	29,68
Desviación estándar	9,40
Mínimo	20,09
Máximo	72,42
Suma	9471,09
Cuenta	187



**Figura 24.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico sellado en agua a ebullición en una sección paralela al plano de superficie situada en la zona media de la capa de óxido (x 60K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.

*4.1.1.3. Examen en MEB de secciones perpendiculares al recubrimiento obtenidas por rotura a tracción en los productos anodizados sin sellar y en los sellados en agua a ebullición.*

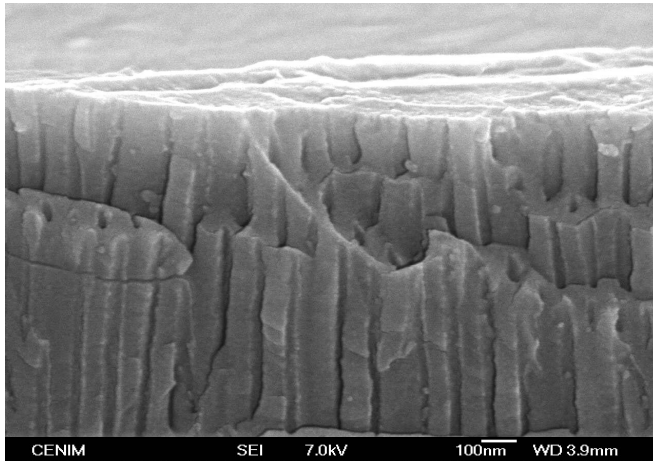
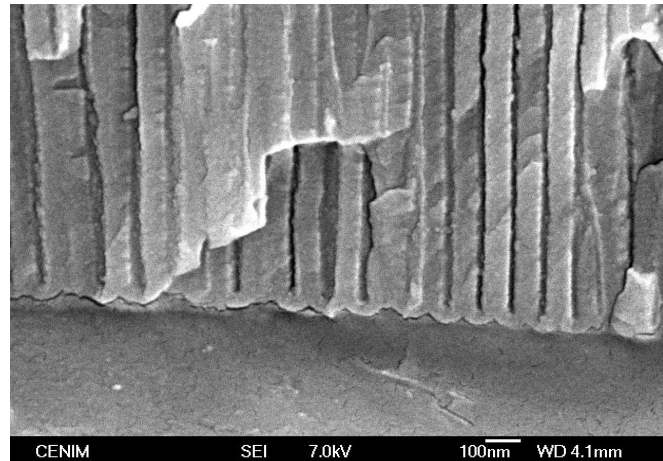
La figura 25 muestra una sección perpendicular al recubrimiento anodizado sin sellar. En esta imagen puede observarse la forma tubular de los poros de paredes rectas y lisas, que se extienden desde la capa barrera hasta la superficie exterior del recubrimiento, con un crecimiento aproximadamente normal a la superficie metálica.



**Figura 25.** Micrografía de una sección perpendicular al recubrimiento anodizado sin sellar (x 14K).

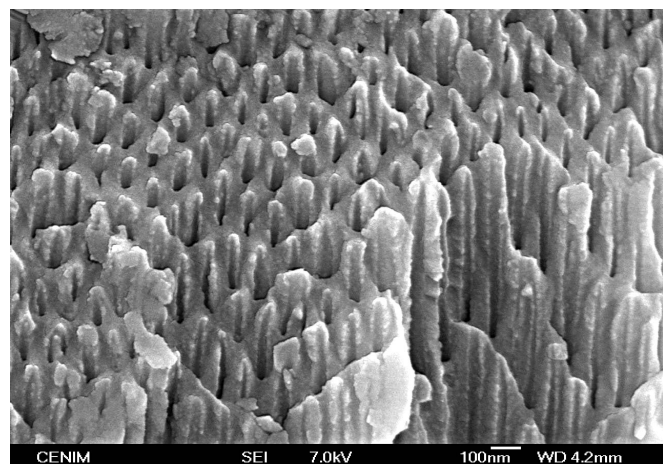
En el examen a mayores aumentos pueden observarse los poros de forma hemiesférica en su posición más interna, de desarrollo normal a la superficie metálica, y separados de ella por la denominada capa barrera, de espesor aproximado 44 nm (figura 26). En la parte más externa del recubrimiento los poros se resuelven abiertos a la superficie (figura 27). La figura 28 es un detalle de una zona donde la fractura se desarrolla aproximadamente en un plano paralelo a la superficie exterior del recubrimiento. En ella puede apreciarse la forma de los poros vacíos en la capa de óxido.

**Figura 26.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico sin sellar próxima al metal base (x 65K).

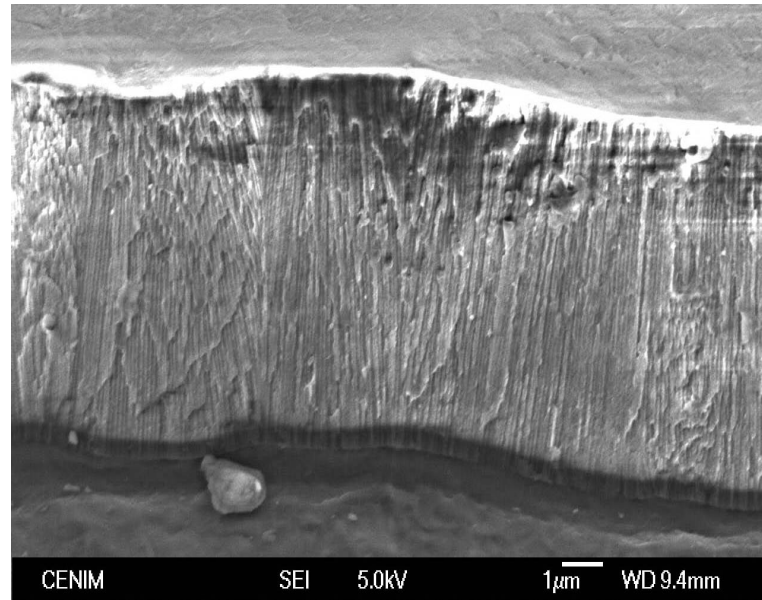


**Figura 27.** Micrografía del recubrimiento anódico sin sellar en su parte más externa (x 65K).

**Figura 28.** Detalle de una fractura que ocurre en un plano paralelo a la superficie exterior del recubrimiento anódico sin sellar (x 55K).

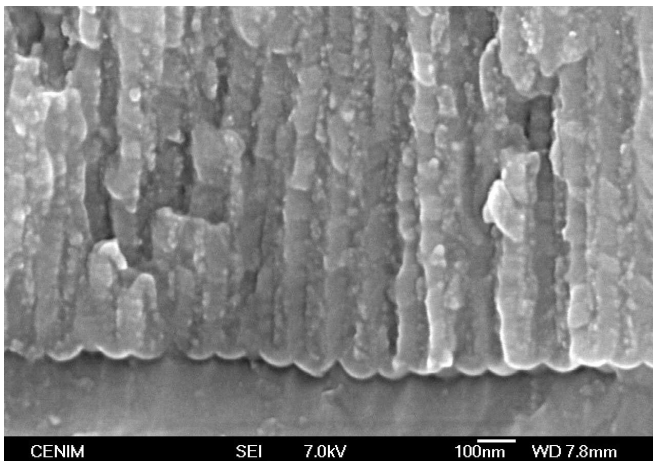
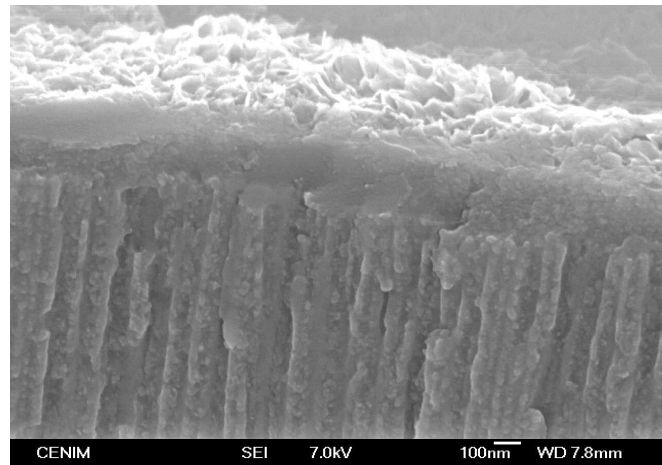


Después del tratamiento de sellado el recubrimiento presenta, a bajos aumentos, la misma morfología general (figura 29). A mayores aumentos se manifiesta una transformación de la capa de óxido que afecta a toda la longitud de los poros, y es más intensa en la posición más externa del recubrimiento donde ha desaparecido totalmente la estructura porosa por formación de una doble capa constituida por cristales en forma de agujas en el exterior y una capa más densa de pseudobohemita en el interior, con una penetración aproximada de 230 nm (figura 30). En zonas más internas del recubrimiento se observa rugosidad de la pared de los poros y precipitación de un aglomerado de pequeñas partículas en su interior (figura 31). Cuando la fractura, ocasionalmente, se desarrolla en planos paralelos a la superficie exterior del recubrimiento, puede observarse perfectamente la obturación de los poros por efecto del tratamiento hidrotérmico de sellado (figura 32).



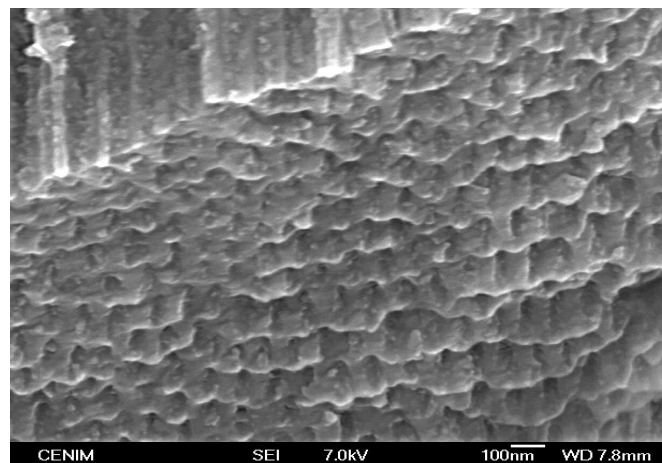
**Figura 29.** Micrografía de una sección perpendicular al recubrimiento anodizado y sellado en agua a ebullición (x 6,5K).

**Figura 30.** Micrografía del recubrimiento anódico sellado en agua a ebullición en su parte más externa (x 50K).



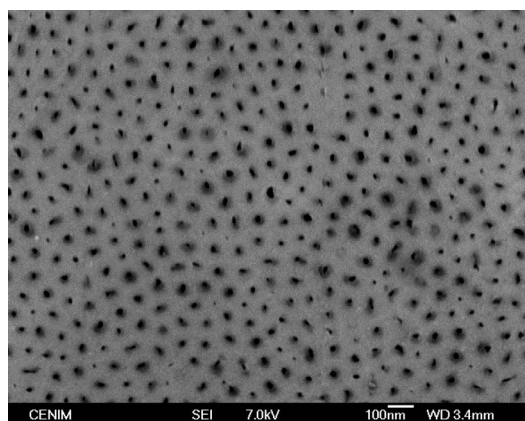
**Figura 31.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico y sellado en agua a ebullición en zona próxima al metal base ( x 70K).

**Figura 32.** Detalle de una fractura que ocurre en un plano paralelo a la superficie exterior del recubrimiento anódico sellado en agua a ebullición (x 60K).

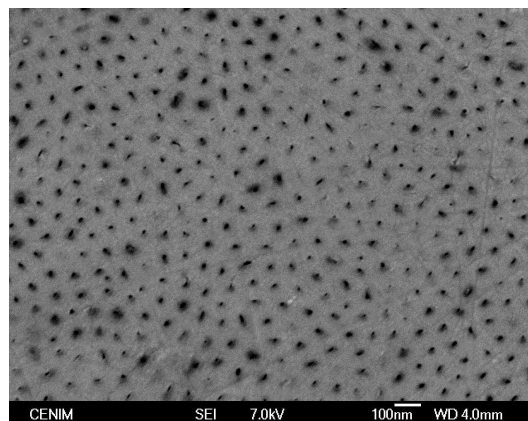


*4.1.1.4. Examen en MEB y MET de secciones paralelas al plano de superficie en los productos anodizados sin sellar y envejecidos 3 años en atmósfera de Madrid*

El estudio de estos recubrimientos de 4  $\mu\text{m}$  de espesor en MEB se realiza en secciones paralelas al plano de la superficie, a una distancia aproximada de 1  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior (figura 33) y a 2  $\mu\text{m}$  del metal base (figura 34). En ambas secciones de estudio se pone de manifiesto que los poros permanecen vacíos después de la exposición a la atmósfera durante 3 años.

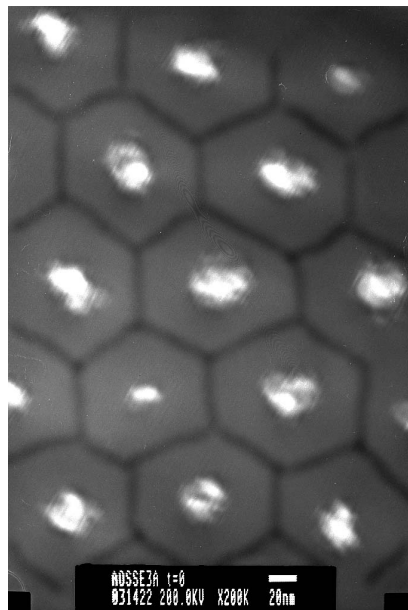


**Figura 33.** Micrografía de la estructura del recubrimiento en una sección paralela al plano de superficie situada a una distancia de 1  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior (x 60K).

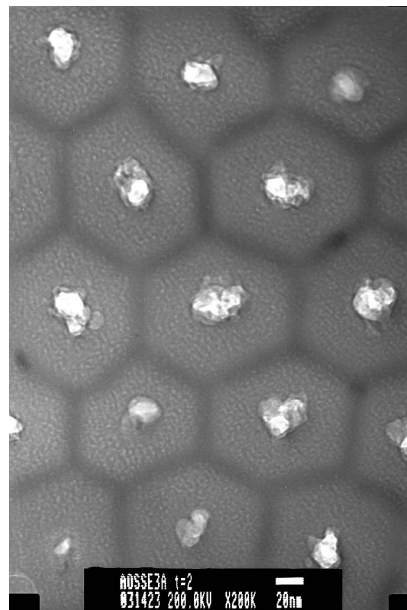


**Figura 34.** Micrografía de la estructura del recubrimiento en una sección paralela al plano de superficie situada a una distancia de 2  $\mu\text{m}$  del metal base (x 60K).

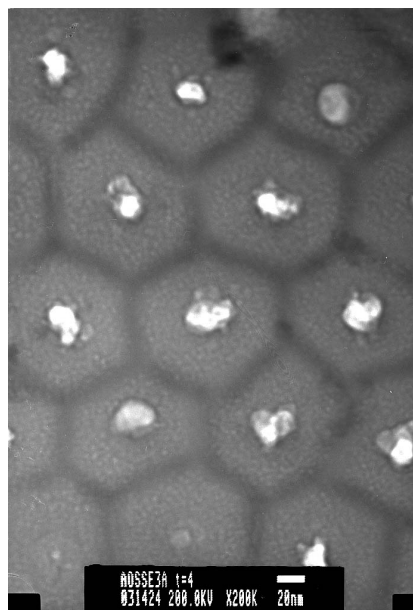
La figura 35 muestra la microestructura de la capa anódica sin sellar sometida a envejecimiento en la atmósfera de Madrid tres años, obtenida en MET, así como su evolución por efecto de la irradiación con el haz de electrones. En la figura 35a se diferencian los poros sin productos de transformación en su interior, la banda límite de las celdas y el material de las paredes de celda, que no manifiesta variaciones estructurales significativas en las diferentes zonas de pared. Por efecto de la irradiación del haz de electrones (figura 35), se produce la transformación del material en las paredes de las celdas. En esta transformación los poros del recubrimiento permanecen básicamente vacíos, aunque parece haberse producido una reducción de su diámetro.



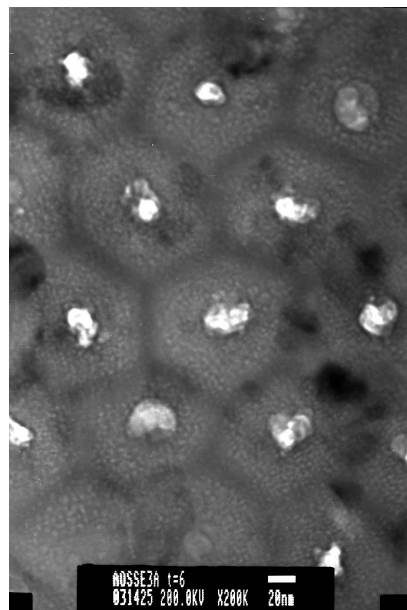
(a)



(b)



(c)



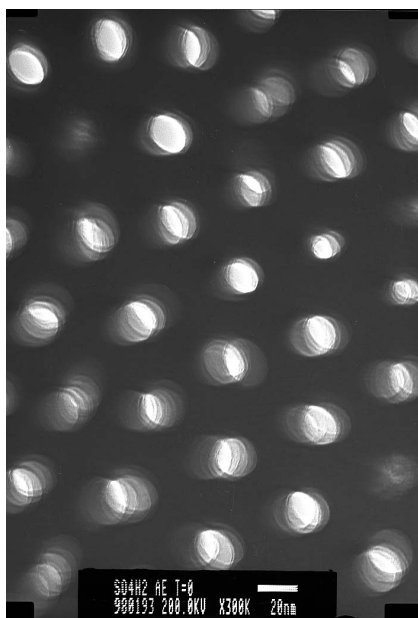
(d)

**Figura 35.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado sin sellar envejecido tres años en atmósfera de Madrid (a) obtenida instantáneamente, (b) transcurridos 2 minutos, (c) transcurridos 4 minutos, y (d) transcurridos 6 minutos de exposición al haz de electrones (x 200K).

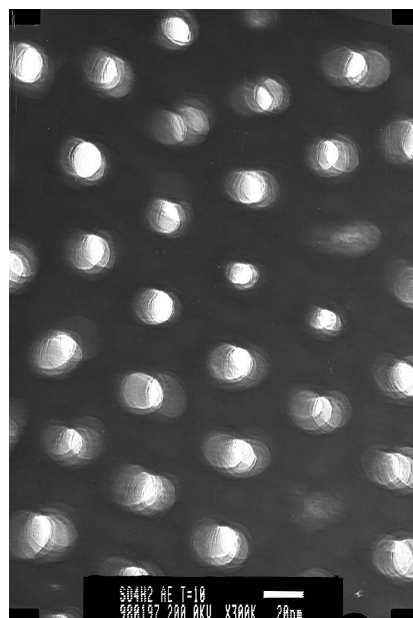
#### **4.1.2 Recubrimientos de anodizado obtenidos en ácido sulfúrico.**

##### **4.1.2.1. Examen en MET de secciones paralelas al plano de superficie en los productos anodizados sin sellar y en los sellados en agua a ebullición.**

Las figuras 36 y 37 muestran la microestructura de la capa anódica sin sellar, y la figura 38 la correspondiente al producto anodizado y sellado. También en este caso, la capa de óxido sin sellar es estable al haz de electrones del MET (figura 36 y 37), mientras que la sellada evoluciona muy rápidamente hacia productos más homogéneos por efecto de la irradiación con el haz de electrones (figura 38). A diferencia de lo observado en los recubrimientos de óxido obtenidos en medio oxálico, no se resuelve con claridad la banda límite de las paredes de celda. Ello debe atribuirse al hecho de que en estos recubrimientos el espesor de la banda límite de alúmina, prácticamente pura, es extremadamente pequeño [29], lo que hace que la transformación debido a la irradiación con el haz de electrones se manifieste en la totalidad de la capa de óxido.

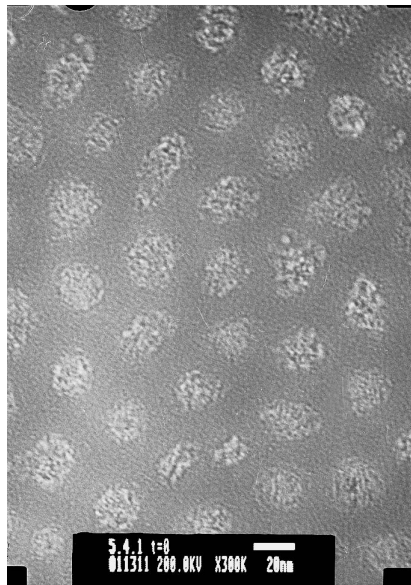


**Figura 36.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico sin sellar obtenida instantáneamente (x 300K).

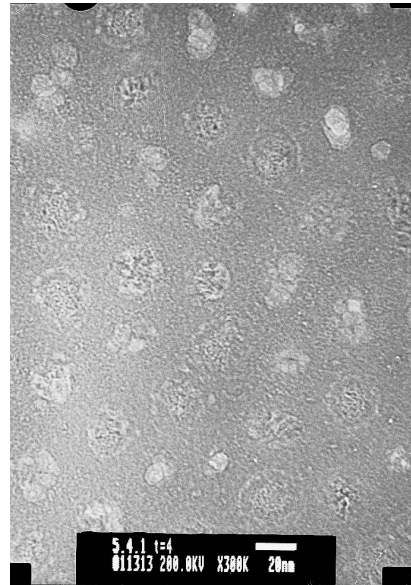


**Figura 37.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico sin sellar transcurridos 10 minutos de exposición al haz de electrones (x 300K).

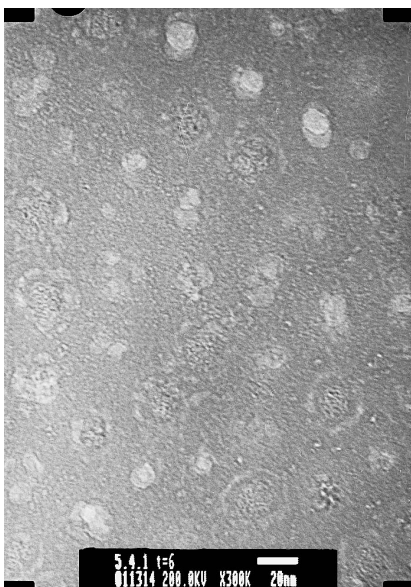




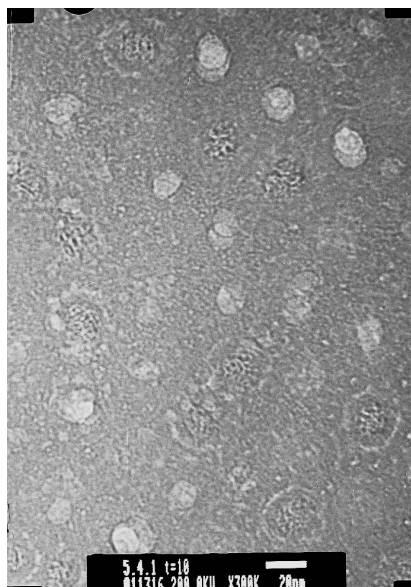
(a)



(b)



(c)

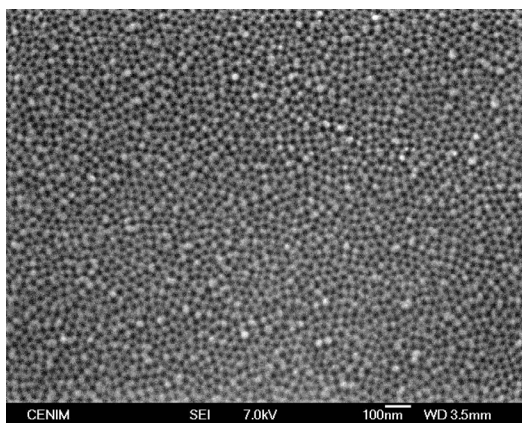


(d)

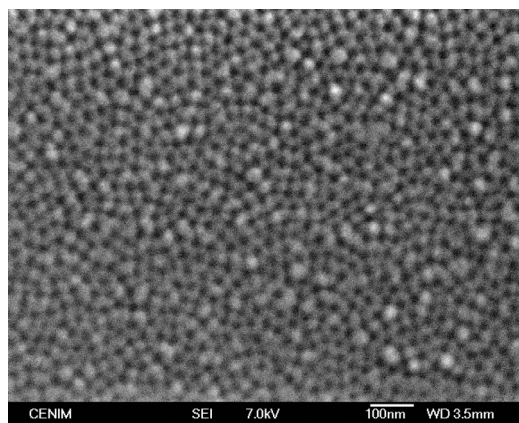
**Figura 38.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado y sellado (a) obtenida instantáneamente, (b) transcurridos 4 minutos, (c) transcurridos 6 minutos y (d) transcurridos 10 minutos de exposición al haz de electrones (x 300K).

*4.1.2.2. Examen en MEB de secciones paralelas al plano de la superficie en los productos anodizados sin sellar y en los sellados en agua a ebullición.*

En las figuras 39 y 40 se presentan los resultados de la observación de la interfase metal-recubrimiento, obtenida por disolución de la capa de óxido en mezcla fosfocrómica. Se comprueba que la resolución de la estructura es insuficiente para poder determinar el tamaño medio de las celdas hexagonales, incluso cuando la observación se realiza a 100.000 aumentos.

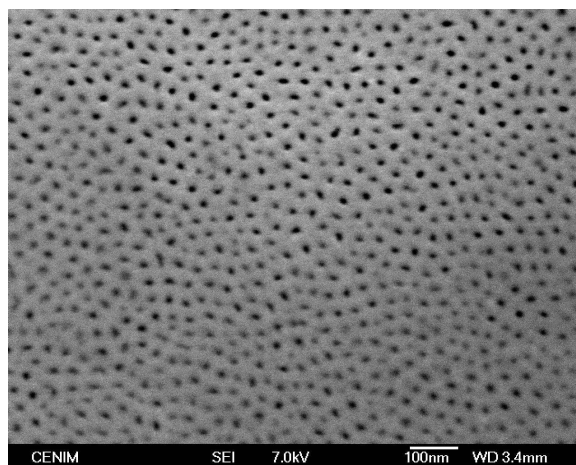


**Figura 39.** Micrografía de la estructura de celdas hexagonales en la superficie metálica del aluminio en contacto con la capa anódica (x 60K).

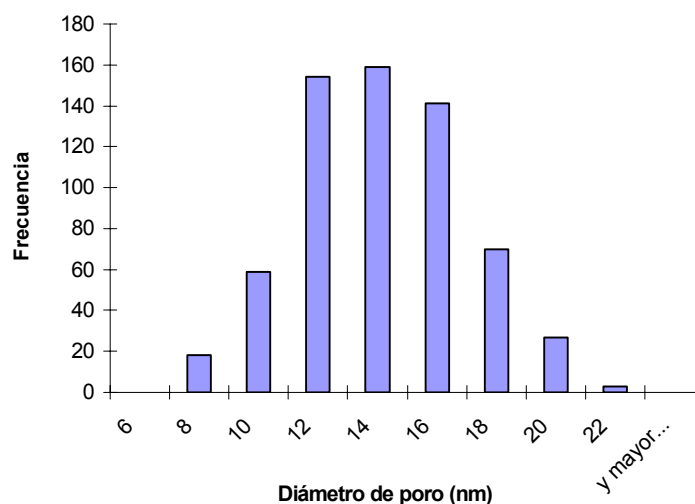


**Figura 40.** Micrografía de la estructura de celdas hexagonales en la superficie metálica del aluminio en contacto con la capa anódica (x 100K).

El examen de la capa de óxido sellada y sin sellar, de 11  $\mu\text{m}$  de espesor, se efectuó en secciones paralelas al plano de la superficie situadas a una distancia aproximada de 1  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior (figuras 41 y 42), en su parte central (figuras 43 y 44), y a una distancia de 3  $\mu\text{m}$  del metal base (figuras 45 y 46). Los resultados de la observación son muy similares en las tres secciones estudiadas, y ponen de relieve los poros vacíos en la capa anódica sin sellar (figuras 41, 43 y 45) y su obturación por efecto del sellado hidrotérmico (figuras 42, 44 y 46). En el anodizado sin sellar, el diámetro medio de los poros varía entre los 13 y 15 nm aproximadamente, dependiendo de la sección observada, mientras que en el producto sellado el diámetro medio varía entre 22 y 24 nm aproximadamente.

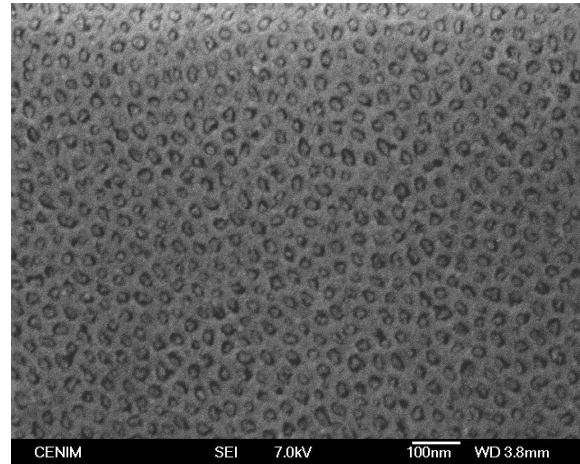


<i>Diámetro de poro (nm)</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>Estadística</i>	
6	0	Media	13,17
8	18	Error típico	0,11
10	59	Mediana	13,08
12	154	Moda	13,60
14	159	Desviación estándar	2,78
16	141	Mínimo	6,82
18	70	Máximo	21,06
20	27	Suma	8310,09
22	3	Cuenta	631
y mayor...	0		

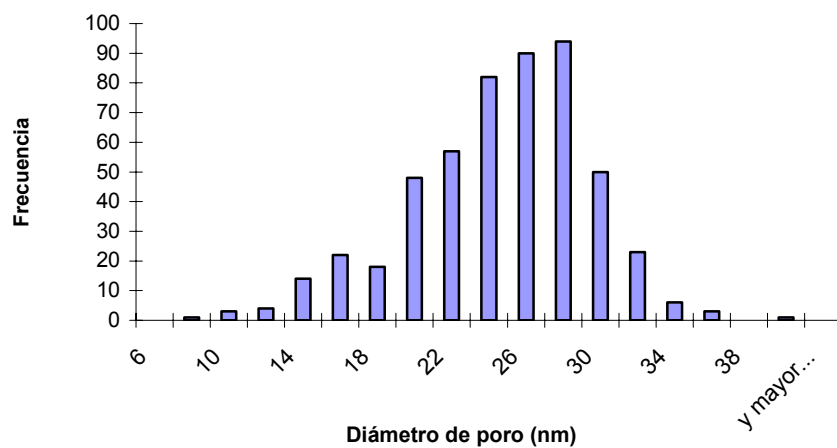


**Figura 41.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico sin sellar en una sección paralela al plano de superficie situada a una distancia aproximada de 1  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior (x 100K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.

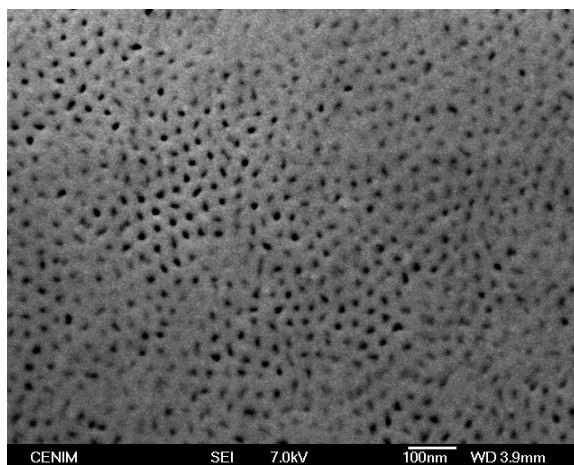
<i>Diámetro de poro (nm)</i>	<i>Frecuencia</i>
6	0
8	1
10	3
12	4
14	14
16	22
18	18
20	48
22	57
24	82
26	90
28	94
30	50
32	23
34	6
36	3
38	0
40	1
y mayor...	0



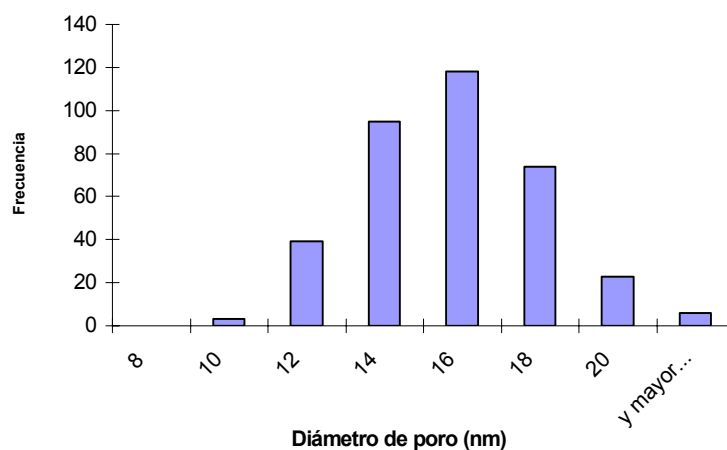
<i>Estadística</i>	
Media	23,57
Error típico	0,22
Mediana	24,20
Moda	26,49
Desviación estándar	4,89
Mínimo	3,47
Máximo	38,80
Suma	12185,43
Cuenta	516



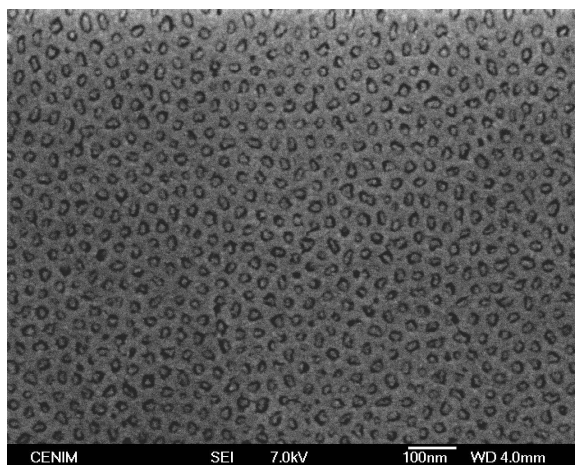
**Figura 42.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico sellado en agua a ebullición en una sección paralela al plano de superficie situada a una distancia aproximada de 1  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior (x 100K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.



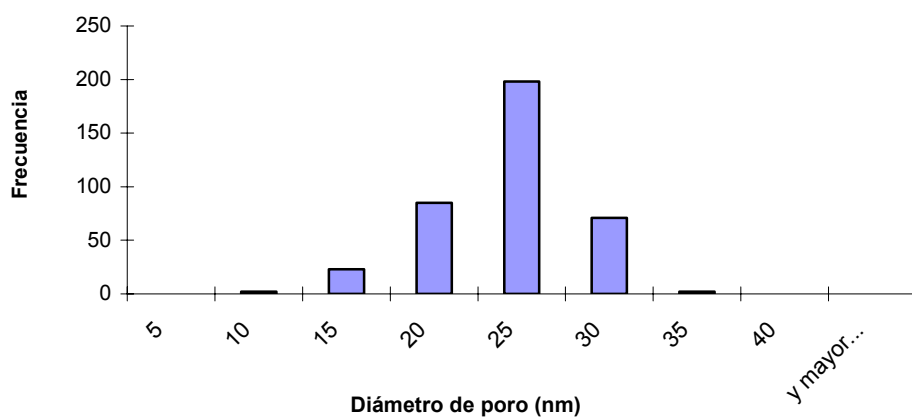
<i>Diámetro de poro (nm)</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>Estadística</i>	
8	0	Media	14,72
10	3	Error típico	0,12
12	39	Mediana	14,70
14	95	Moda	12,13
16	118	Desviación estándar	2,30
18	74	Mínimo	8,55
20	23	Máximo	21,29
22	6	Suma	5269,43
y mayor...	0	Cuenta	358



**Figura 43.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico sin sellar en una sección paralela al plano de superficie situada en su parte central (x 100K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.

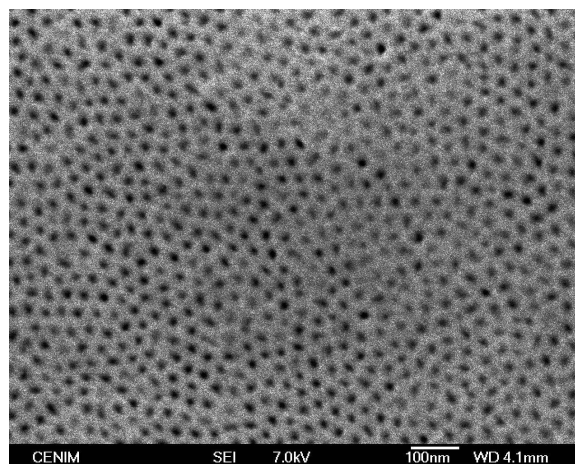


<i>Diámetro de poro (nm)</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>Estadística</i>	
5	0	Media	21,64
10	2	Error típico	0,20
15	23	Mediana	22,14
20	85	Moda	22,05
25	198	Desviación estándar	4,01
30	71	Mínimo	9,05
35	2	Máximo	32,07
40	0	Suma	8244,84
y mayor...	0	Cuenta	381

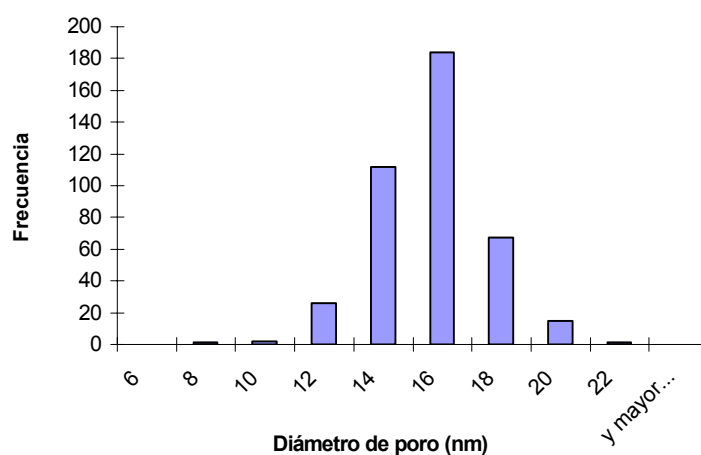


**Figura 44.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico sellado en agua a ebullición en una sección paralela al plano de superficie situada en su parte central (x 100K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.

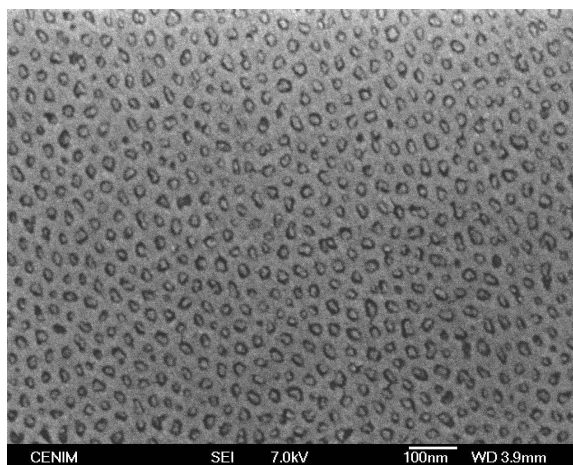




<i>Diámetro de poro (nm)</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>Estadística</i>	
6	0	Media	14,60
8	1	Error típico	0,092
10	2	Mediana	14,66
12	26	Moda	14,62
14	112	Desviación estándar	1,86
16	184	Mínimo	7,17
18	67	Máximo	20,25
20	15	Suma	5955,43
22	1	Cuenta	408
y mayor...	0		

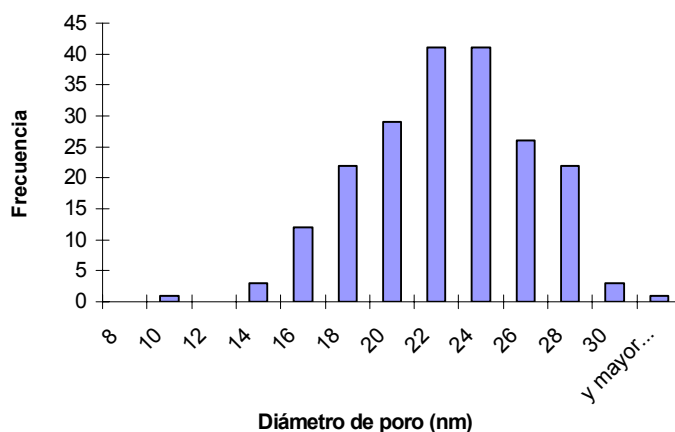


**Figura 45.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico sin sellar en una sección paralela al plano de superficie situada a una distancia aproximada de 3  $\mu\text{m}$  del metal base (x 100K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.



<i>Diámetro de poro (nm)</i>	<i>Frecuencia</i>
8	0
10	1
12	0
14	3
16	12
18	22
20	29
22	41
24	41
26	26
28	22
30	3
y mayor...	1

<i>Estadística</i>	
Media	21,49
Error típico	0,26
Mediana	21,42
Moda	20,58
Desviación estándar	3,75
Mínimo	9,10
Máximo	30,46
Suma	4319,92
Cuenta	201



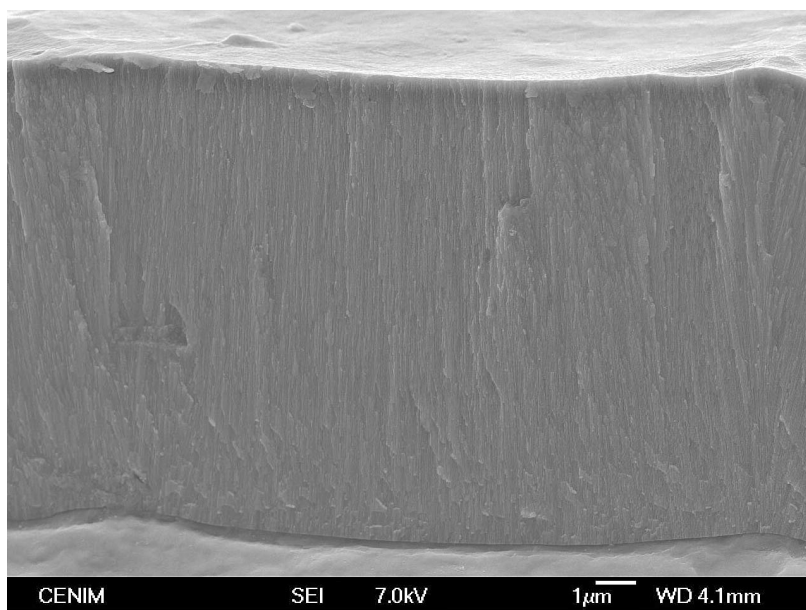
**Figura 46.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico sellado en agua a ebullición en una sección paralela al plano de superficie situada a una distancia aproximada de 3  $\mu\text{m}$  del metal base (x 100K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.



*4.1.2.3. Examen en MEB de secciones perpendiculares al recubrimiento obtenidas por rotura a tracción en los productos anodizados sin sellar y en los sellados en agua a ebullición.*

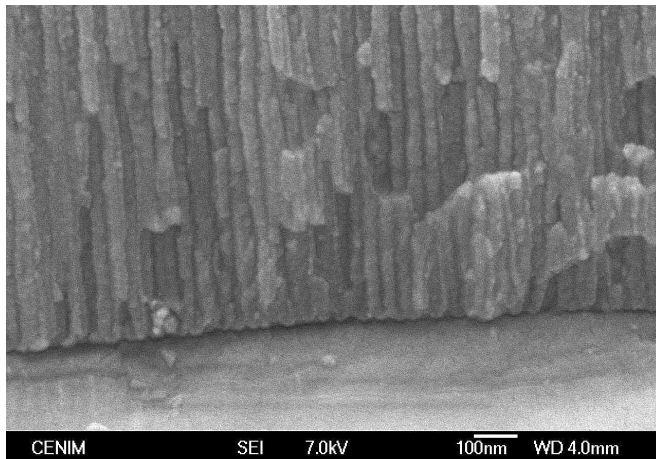
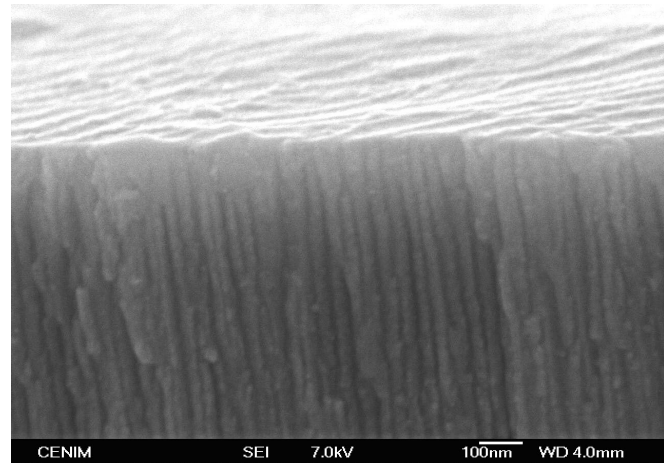
La figura 47 muestra una sección perpendicular del recubrimiento, anodizado sin sellar, pudiéndose apreciar, no sin cierta dificultad, la forma tubular de los poros, de crecimiento perpendicular desde la capa barrera hasta la superficie exterior del recubrimiento. A mayores aumentos la resolución de la estructura de la capa porosa de óxido es deficiente, y es difícil observar con detalle los parámetros estructurales característicos en zona de boca y fondo de los poros (figuras 48 y 49), así como en las regiones intermedias del recubrimiento (figura 50).

La figura 51 muestra una sección perpendicular del recubrimiento anodizado y sellado, donde es posible observar la transformación de la capa de óxido por efecto del tratamiento hidrotérmico (figura 52), así como la completa obturación de la parte más externa del recubrimiento con formación de cristales aciculares en la capa exterior (figura 53). El espesor determinado para la capa compacta de pseudobohemita es del orden de 160 nm.



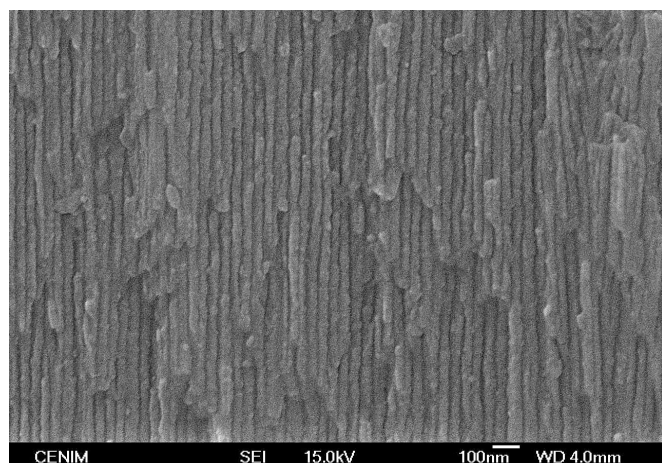
**Figura 47.** Sección perpendicular al recubrimiento anódico sin sellar (x 6K).

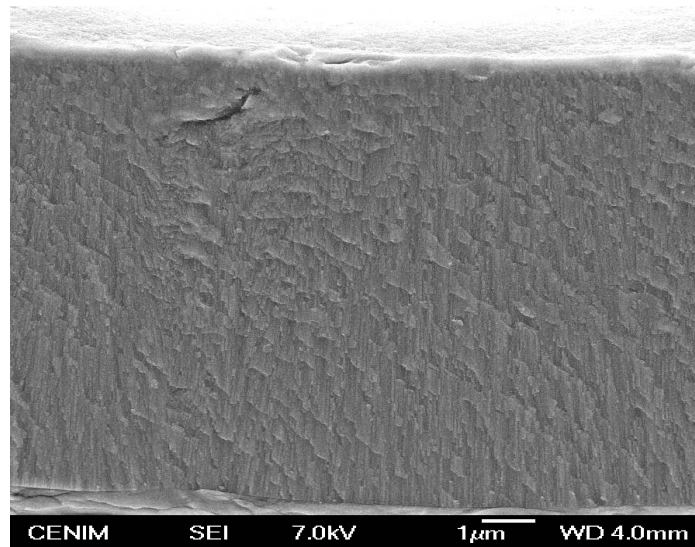
**Figura 48.** Micrografía del recubrimiento anodizado sin sellar en su parte más externa (x 80K).



**Figura 49.** Micrografía del recubrimiento anodizado sin sellar en zona próxima al metal base (x 80K).

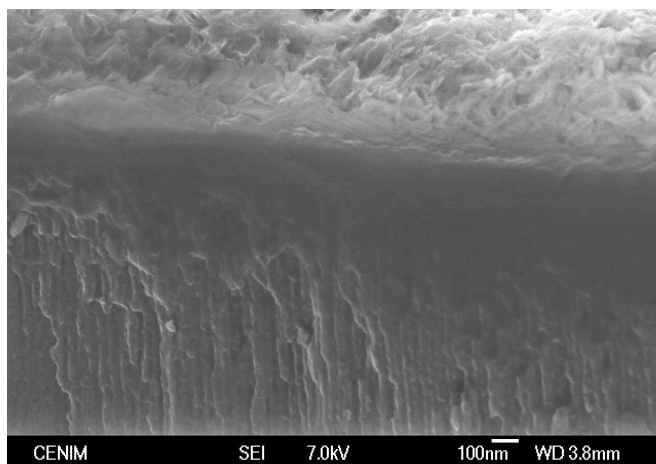
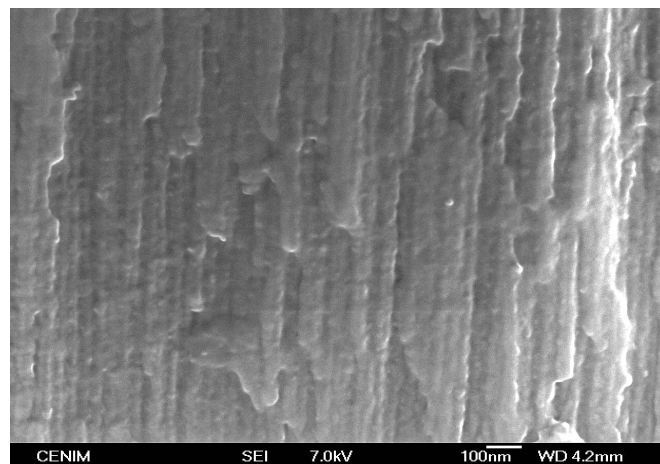
**Figura 50.** Micrografía del recubrimiento anódico sin sellar en su parte central (x 50K).





**Figura 51.** Sección perpendicular al recubrimiento anódico sellado en agua a ebullición (x 6K).

**Figura 52.** Micrografía del recubrimiento anódico sellado en agua a ebullición en su parte central (x 65K).



**Figura 53.** Micrografía del recubrimiento anódico y sellado en agua a ebullición en su parte más externa (x 50K).

*4.1.2.4 Examen en MEB de secciones paralelas al plano de superficie en los productos anodizados en solución de ácido sulfúrico y sellados en frío.*

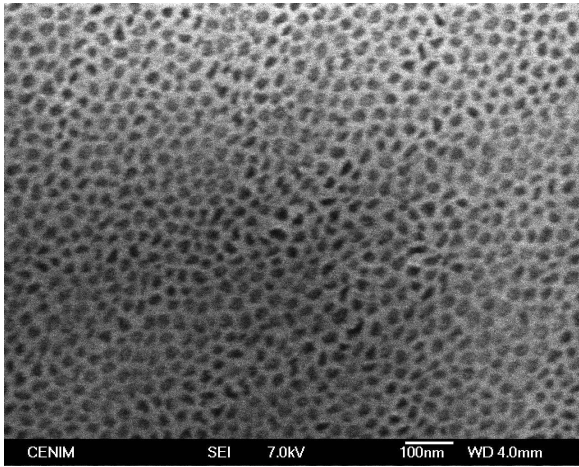
Los resultados de la observación son similares a los obtenidos en el estudio del sellado convencional en agua a ebullición, en lo que se refiere a la calidad de la resolución de las imágenes características de la estructura de la capa porosa cuando el examen se realiza en la sección transversal.

El estudio de la capa de óxido, con un espesor inicial de 20  $\mu\text{m}$ , se efectuó en secciones paralelas al plano de la superficie situadas a una distancia aproximada de 1  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior (figura 54), en su parte central a una distancia de 15 y 10  $\mu\text{m}$  del metal base (figuras 55 y 56), y a una distancia de 5  $\mu\text{m}$  del metal base (figura 57). El diámetro medio de los poros varía entre los 17 y 20 nm dependiendo de la sección observada.

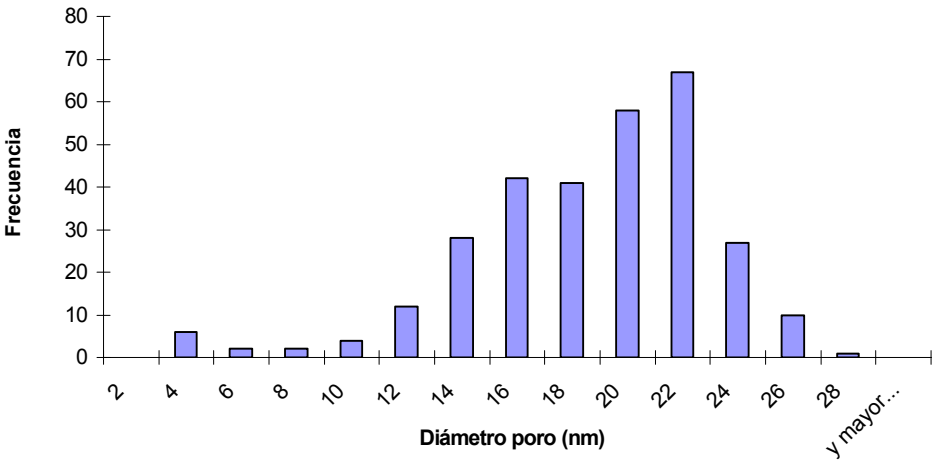
El examen de estas probetas pone de relieve que en las secciones de observación situadas a 1  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior del recubrimiento y a 15  $\mu\text{m}$  del metal base de aluminio, los poros están obturados, mientras que en las secciones de observación correspondientes a una distancia del metal base de, aproximadamente, 10 y 5  $\mu\text{m}$ , existen áreas del recubrimiento en las que los poros se manifiestan vacíos, no manifestando ningún detalle estructural que indique transformaciones significativas por efecto del sellado en frío.

En las citadas secciones de observación se realizó también microanálisis por dispersión de energías, habiéndose detectado la presencia de Al, O, S, Ni y F en las secciones situadas a 1  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior (figura 58) y a 15  $\mu\text{m}$  del metal base (figura 59), y Al, O y S con níquel en muy baja proporción en las secciones de observación situadas a 10 y 5  $\mu\text{m}$  del metal base (figuras 60 y 61 respectivamente).

Diámetro de poro (nm)	Frecuencia
2	0
4	6
6	2
8	2
10	4
12	12
14	28
16	42
18	41
20	58
22	67
24	27
26	10
28	1
y mayor...	0

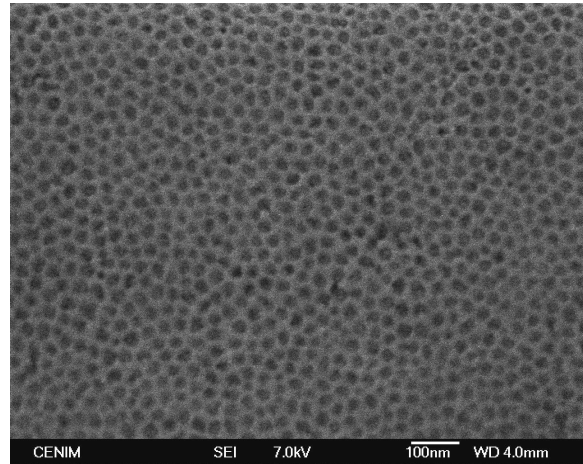


Estadística	
Media	17,69
Error típico	0,25
Mediana	18,51
Moda	19,76
Desviación estándar	4,36
Mínimo	2,40
Máximo	26,37
Suma	5307,41
Cuenta	300

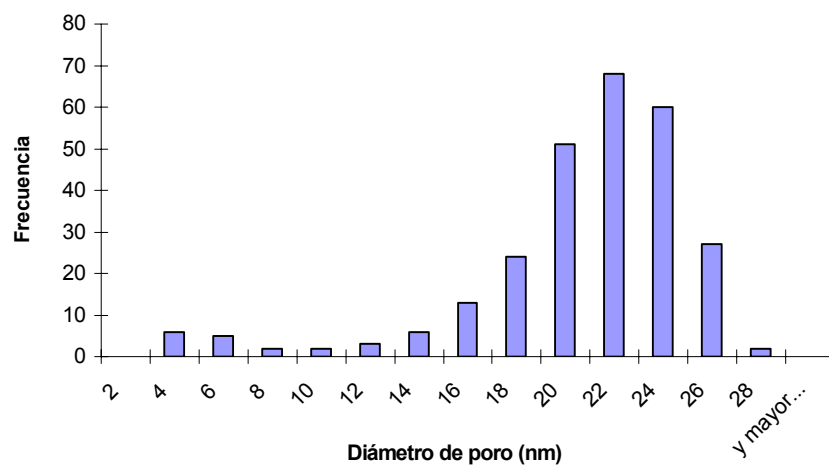


**Figura 54.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico sellado en frío en una sección paralela al plano de superficie situada a una distancia aproximada de 1  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior (x 100K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.

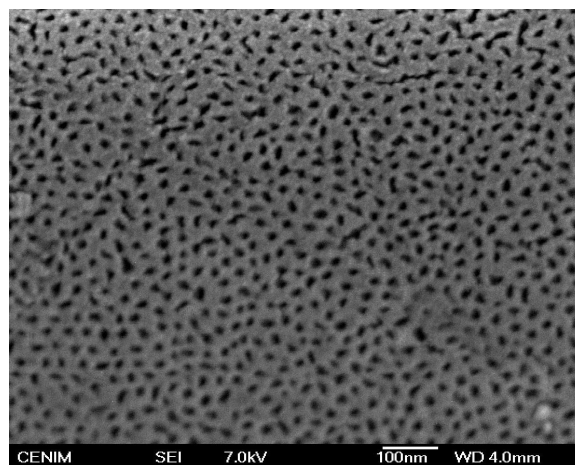
<i>Diámetro de poro (nm)</i>	<i>Frecuencia</i>
2	0
4	6
6	5
8	2
10	2
12	3
14	6
16	13
18	24
20	51
22	68
24	60
26	27
28	2
y mayor...	0



<i>Estadística</i>	
Media	19,73
Error típico	0,28
Mediana	20,69
Moda	20,0
Desviación estándar	4,61
Mínimo	2,60
Máximo	26,51
Suma	5308,70455
Cuenta	269

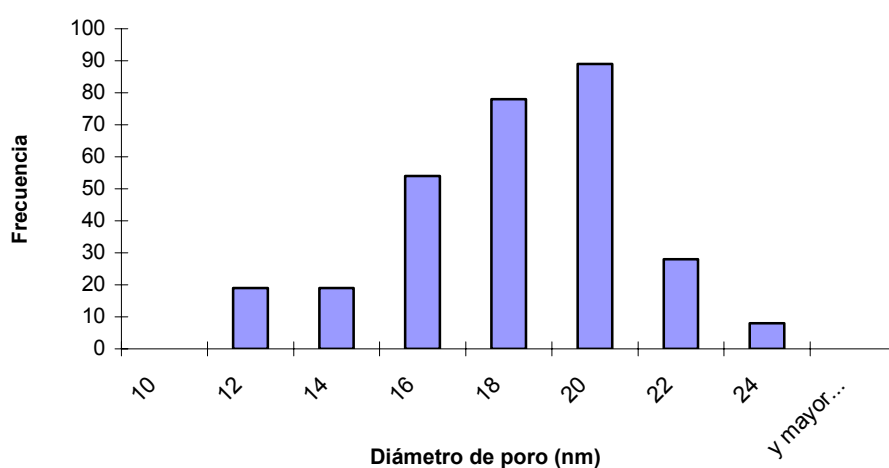


**Figura 55.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico sellado en frío en una sección paralela al plano de superficie situada en su parte central a una distancia aproximada de 15  $\mu\text{m}$  del metal base (x 100K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.



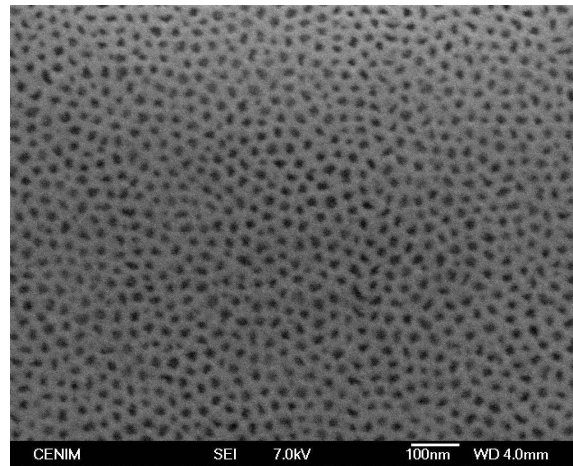
<i>Diámetro de poro (nm)</i>	<i>Frecuencia</i>
10	0
12	19
14	19
16	54
18	78
20	89
22	28
24	8
y mayor...	0

<i>Estadística</i>	
Media	17,10
Error típico	0,16
Mediana	17,44
Moda	19,39
Desviación estándar	2,75
Mínimo	10,00
Máximo	22,98
Suma	5043,68
Cuenta	295



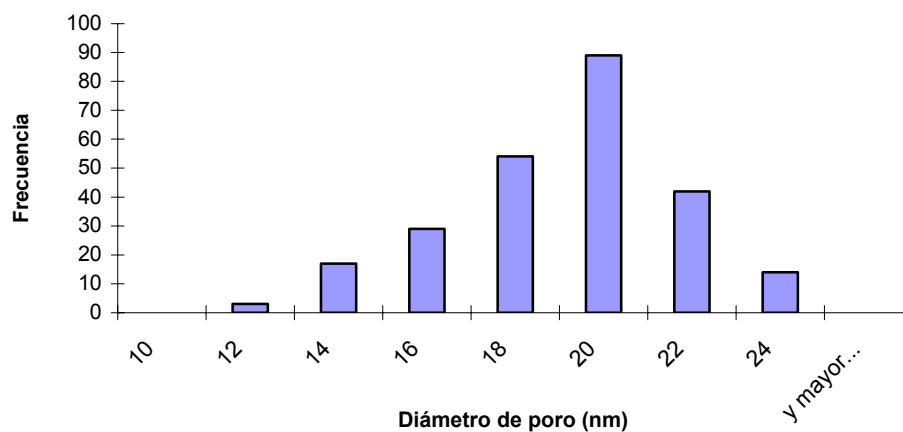
**Figura 56.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico sellado en frío en una sección paralela al plano de superficie situada en su parte central a una distancia aproximada de 10  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior (x 100K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.





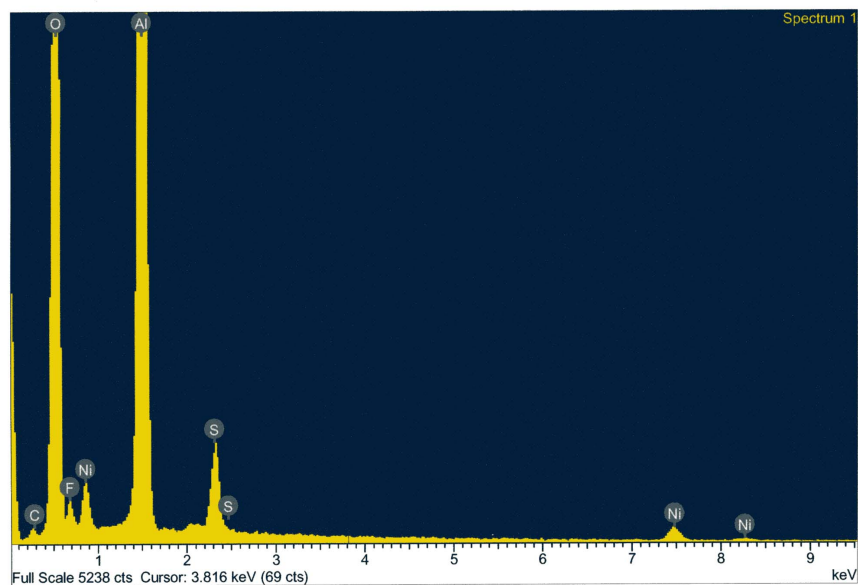
<i>Diámetro de poro (nm)</i>	<i>Frecuencia</i>
10	0
12	3
14	17
16	29
18	54
20	89
22	42
24	14
y mayor...	0

<i>Estadística</i>	
Media	18,13
Error típico	0,16
Mediana	18,53
Moda	13,49
Desviación estándar	2,55
Mínimo	11,06
Máximo	22,95
Suma	4497,37
Cuenta	248

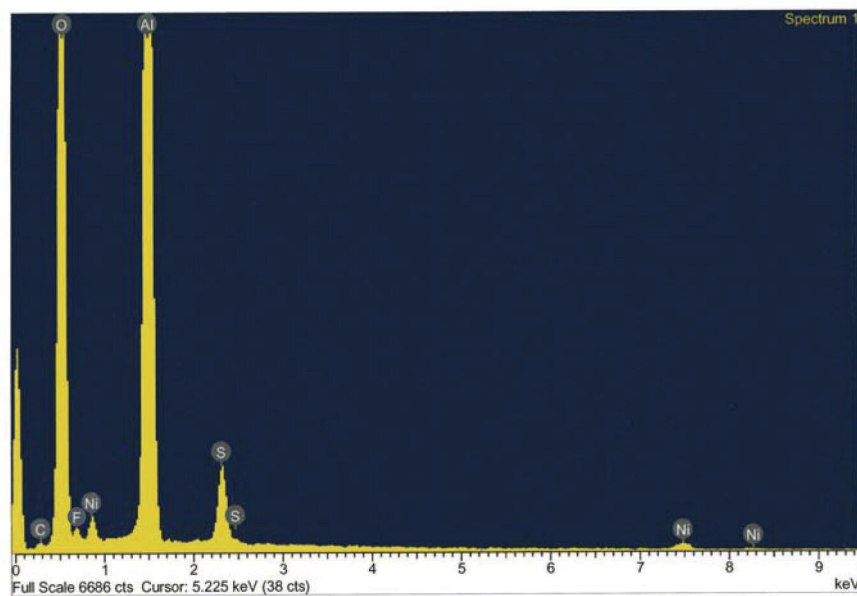


**Figura 57.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anódico sellado en frío en una sección paralela al plano de superficie situada a una distancia aproximada de 5  $\mu\text{m}$  del metal base (x 100K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.

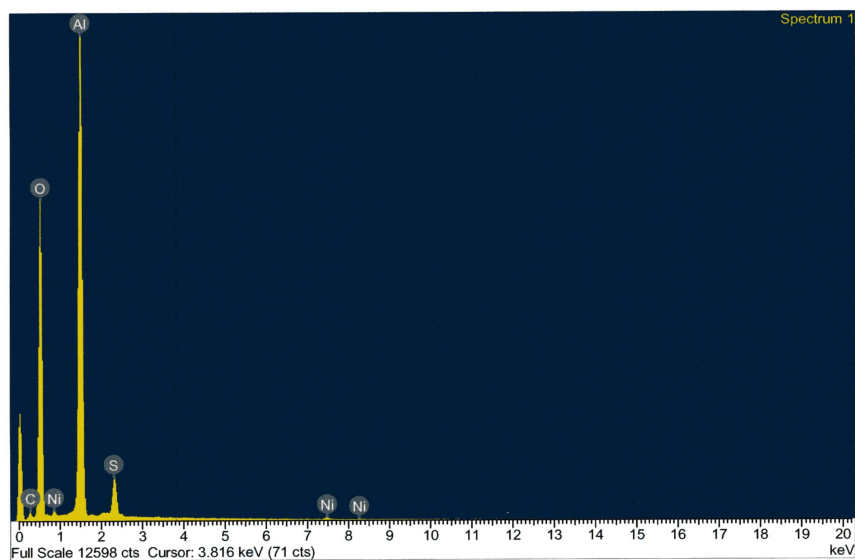




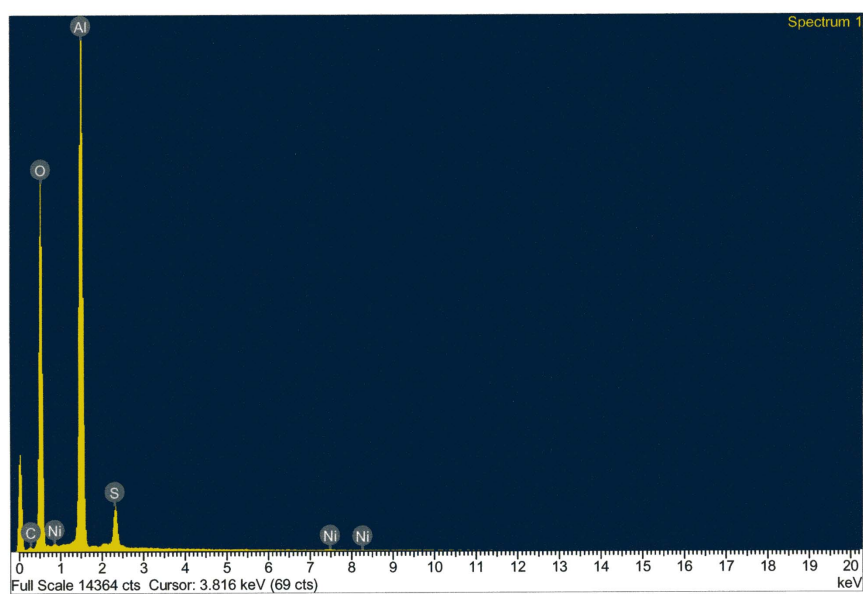
**Figura 58.** Microanálisis por dispersión de energías del recubrimiento anódico sellado en frío en una sección situada a 1  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior.



**Figura 59.** Microanálisis por dispersión de energías del recubrimiento anódico sellado en frío en una sección situada a 15  $\mu\text{m}$  del metal base.



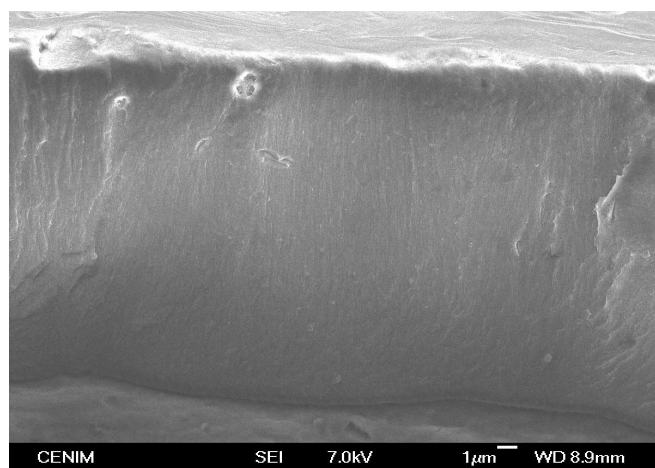
**Figura 60.** Microanálisis por dispersión de energías del recubrimiento anódico sellado en frío en una sección situada a 10  $\mu\text{m}$  del metal base.



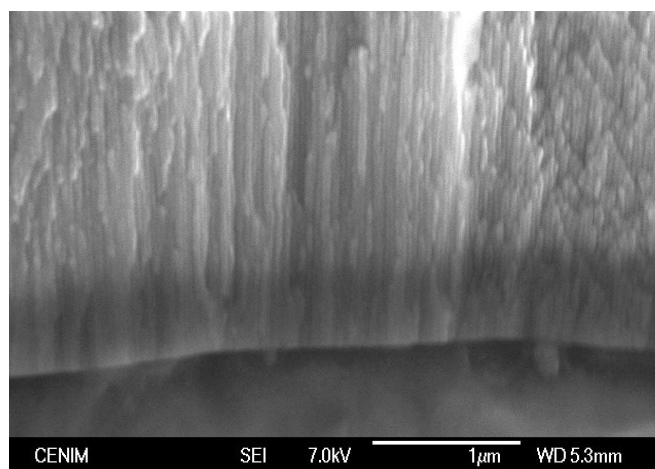
**Figura 61.** Microanálisis por dispersión de energías del recubrimiento anódico sellado en frío en una sección situada a 5  $\mu\text{m}$  del metal base.

*4.1.2.5. Examen en MEB de secciones perpendiculares al recubrimiento obtenidas por rotura a tracción en los productos anodizados en medio sulfúrico y sellados en frío.*

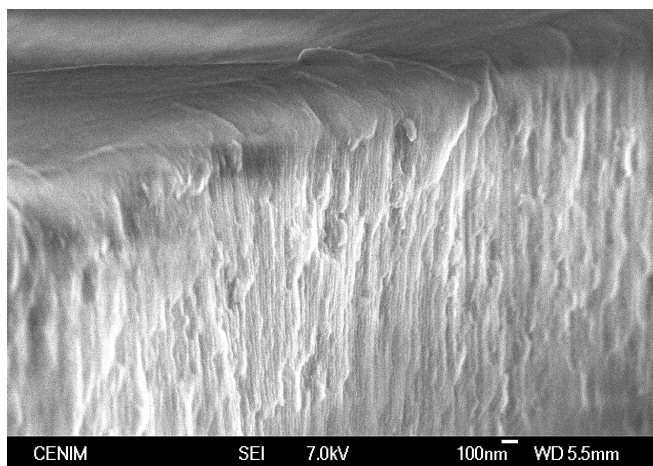
La figura 62 muestra una sección perpendicular al recubrimiento, pudiéndose intuir la forma tubular de los poros, de crecimiento perpendicular desde la capa barrera hasta la superficie exterior. A mayores aumentos no puede resolverse con detalle la morfología característica en fondo de poro (figura 63), aunque sí puede apreciarse, en la parte más externa del recubrimiento, la ausencia de formación de cristales aciculares (figura 64).



**Figura 62.** Sección perpendicular al recubrimiento anodizado y sellado en frío (x 3,5K).



**Figura 63.** Micrografía del recubrimiento anodizado y sellado en frío próxima al metal base (x 80K).

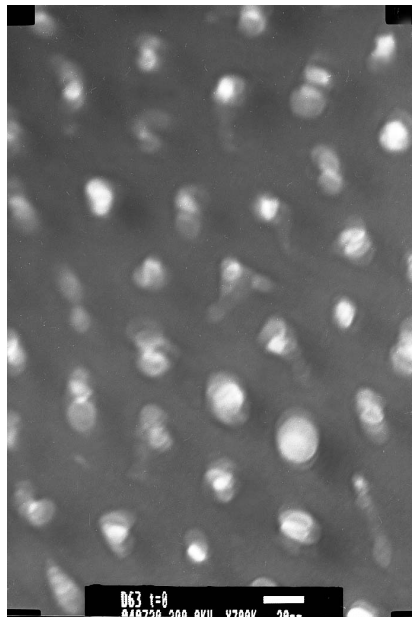


**Figura 64.** Micrografía del recubrimiento anodizado y sellado en frío en su parte más externa (x 30K).

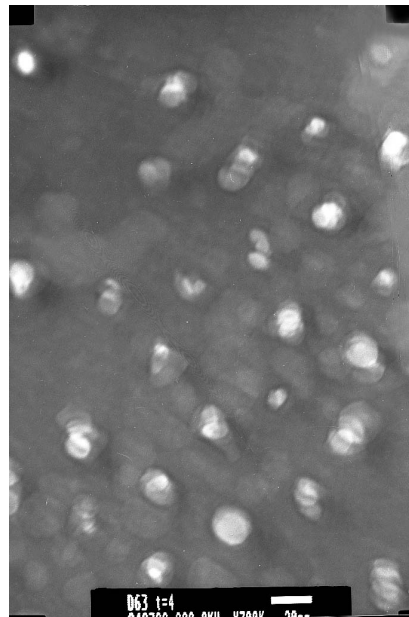
#### *4.1.2.6 Examen en MET de secciones paralelas al plano de superficie en los productos anodizados y autosellados en cámara húmeda*

La figura 65 muestra la microestructura de la capa anódica después de un tiempo de permanencia durante dos semanas en cámara húmeda, pudiéndose observar que los poros permanecen parcialmente vacíos. En este estado, el recubrimiento es relativamente estable al haz de electrones, y algunos de los poros experimentan alteraciones poco significativas para tiempos de exposición de hasta diez minutos.

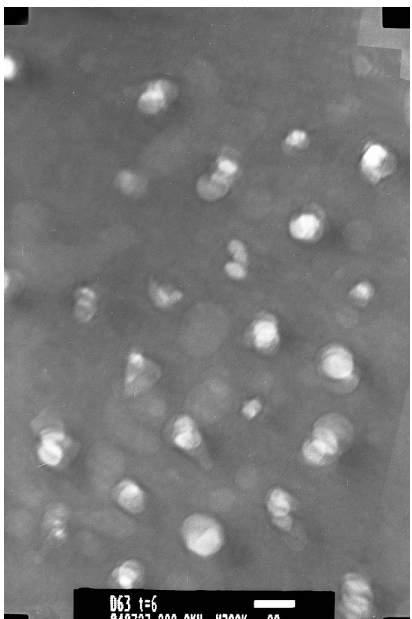
Para tiempos de tratamiento en cámara húmeda de tres semanas, los poros parecen haberse llenado con un producto formado por la reacción del óxido del recubrimiento con el agua incorporada en el tratamiento de autosellado. El material del recubrimiento en este estado es muy inestable al haz de electrones del MET, y evoluciona hacia la formación de un producto más compacto y exento de poros (figura 66). La obturación de los poros se produce para tiempos inferiores a los dos minutos.



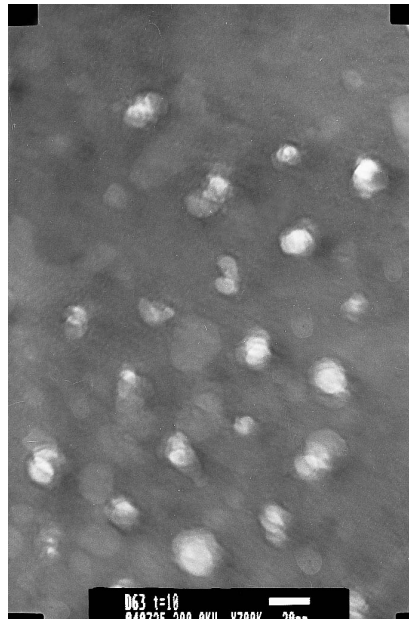
(a)



(b)



(c)

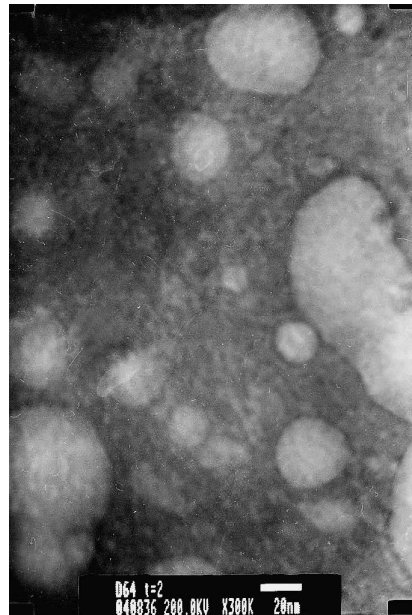


(d)

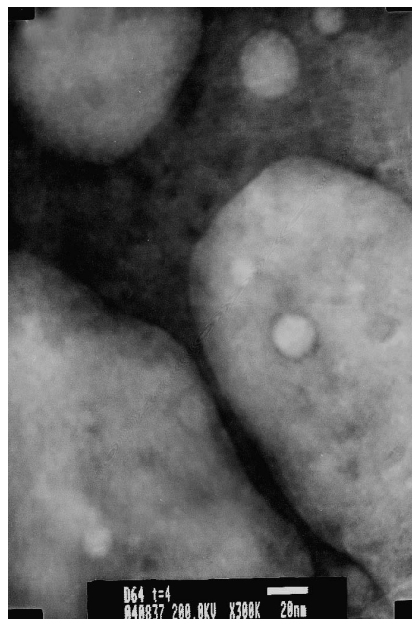
**Figura 65.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado y autosellado en cámara húmeda durante 2 semanas (a) obtenida instantáneamente, (b) transcurridos 4 minutos, (c) transcurridos 6 minutos, y (d) transcurridos 10 minutos de exposición al haz de electrones (x 300K).



(a)



(b)



(c)

**Figura 66.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado y autosellado en cámara húmeda durante 3 semanas (a) obtenida instantáneamente, (b) transcurridos 2 minutos, y (c) transcurridos 4 minutos de exposición al haz de electrones (x 300K).

### *4.1.2.7. Examen en MEB de secciones paralelas al plano de superficie en los productos anodizados y autosellados en cámara húmeda*

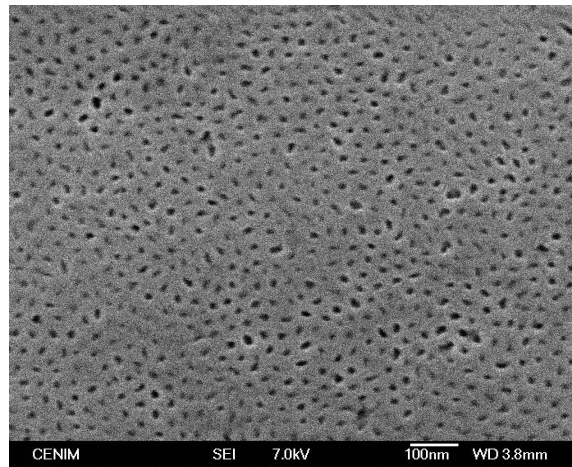
El examen de la capa de óxido se lleva a cabo en recubrimientos anódicos obtenidos en ácido sulfúrico, que han permanecido de cero a cuatro semanas en cámara húmeda.

El estudio de estos recubrimientos se realiza en secciones paralelas al plano de las superficies situadas a una distancia aproximada de 1  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior, en su parte central y a una distancia de 5  $\mu\text{m}$  del metal base.

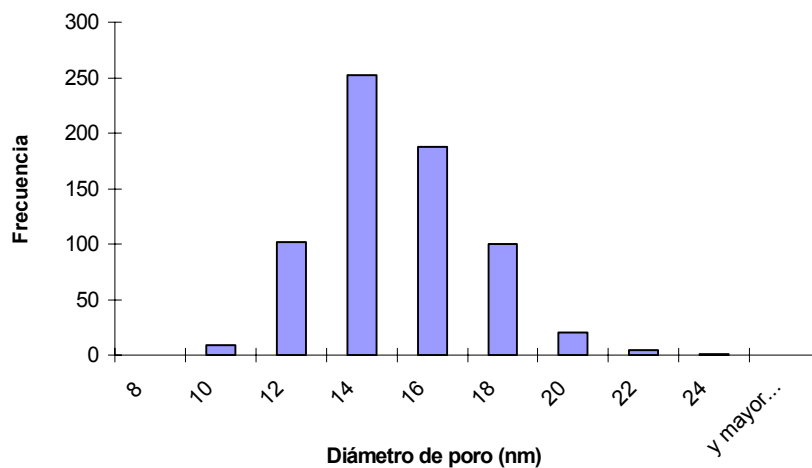
Se presentan los resultados obtenidos en los recubrimientos tratados durante una semana en cámara húmeda, en una sección situada en zona próxima a metal base (figura 67); en los que han permanecido dos semanas en cámara húmeda los resultados de las secciones situadas en las zonas central (figura 68) y próxima al metal base (figura 69); y en los expuestos durante 3 y 4 semanas en cámara húmeda los de la zona próxima a la exterior del recubrimiento (figuras 70 y 71 respectivamente). A efectos comparativos se incluyen los resultados obtenidos en una sección próxima a la superficie exterior en un recubrimiento que no ha sido expuesto a cámara húmeda (figura 72). Los resultados de la observación son muy similares, los poros están vacíos y su diámetro medio varía, en general, entre 15 y 16 nm aproximadamente en los recubrimientos tratados durante 2-4 semanas. En el recubrimiento tratado durante 1 semana, el diámetro medio de los poros es inferior, 14 nm.

La microestructura de la capa anódica en cada uno de los casos y secciones estudiadas, pone de relieve que los poros están vacíos independientemente del tiempo de tratamiento.

El aumento del diámetro del poro desde 13,6 nm de las capas sin sellar (figura 69) a los 15-16 nm para dos-cuatro semanas de autosellado (figuras 68 y 71), quizás sea significativo e indique que ha tenido lugar el proceso de disolución y no aún el de precipitación, pasando el contenido de los poros a la solución de ácido fosfórico durante la preparación de las muestras.

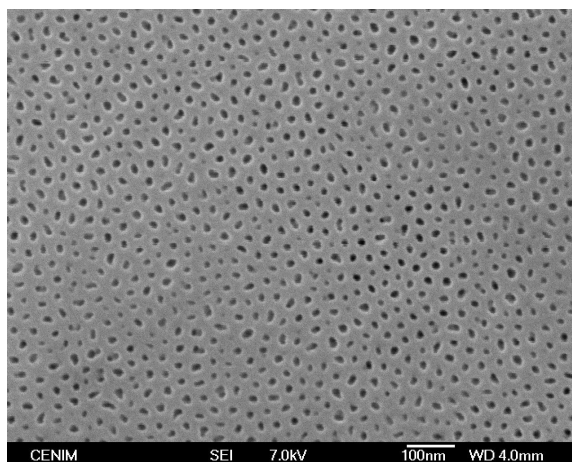


<i>Diámetro de poro (nm)</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>Estadística</i>	
8	0	Media	14,05
10	9	Error típico	0,082
12	102	Mediana	13,88
14	252	Moda	12,47
16	188	Desviación estándar	2,13
18	100	Mínimo	8,17
20	20	Máximo	22,51
22	4	Suma	9499,29761
24	1	Cuenta	676
y mayor...	0		

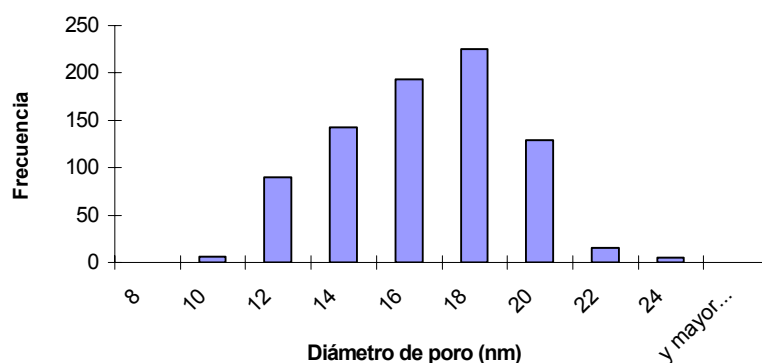


**Figura 67.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado y autosellado durante una semana en cámara húmeda en una sección paralela al plano de superficie situada a una distancia aproximada de 5  $\mu\text{m}$  del metal base (x 100K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.

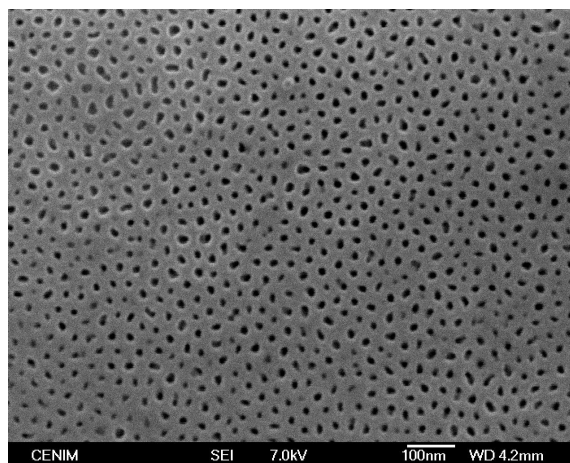




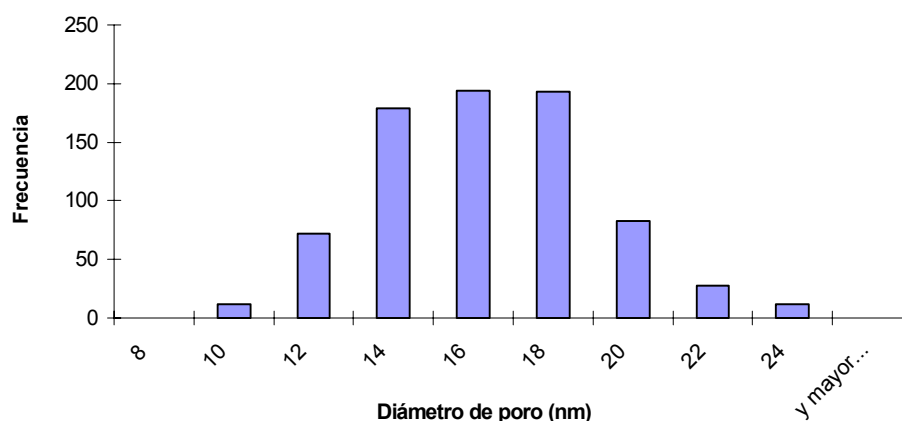
Diámetro de poro (nm)	Frecuencia	Estadística	
8	0	Media	15,51
10	6	Error típico	0,09
12	90	Mediana	15,77
14	143	Moda	12,96
16	193	Desviación estándar	2,63
18	225	Mínimo	9,41
20	129	Máximo	23,72
22	16	Suma	12513,88
24	5	Cuenta	807
y mayor...	0		



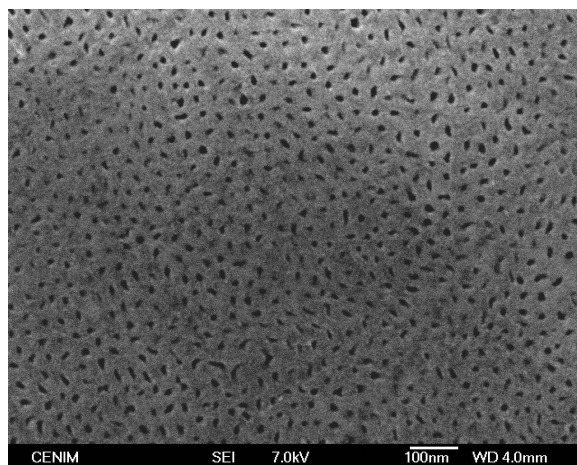
**Figura 68.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado y autosellado durante dos semanas en cámara húmeda en una sección paralela al plano de superficie situada en su parte central (x 100K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.



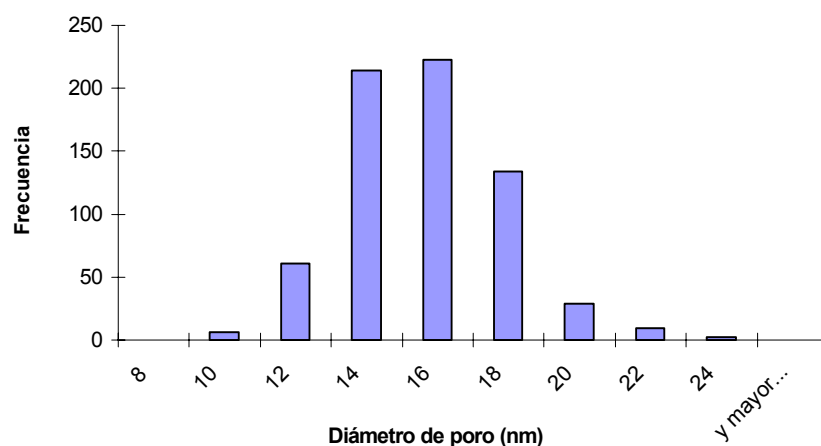
Diámetro de poro (nm)	Frecuencia	Estadística	
8	0	Media	15,38
10	12	Error típico	0,10
12	72	Mediana	15,37
14	179	Moda	13,37
16	194	Desviación estándar	2,78
18	193	Mínimo	8,64
20	83	Máximo	23,78
22	28	Suma	11890,03
24	12	Cuenta	773
y mayor...	0		



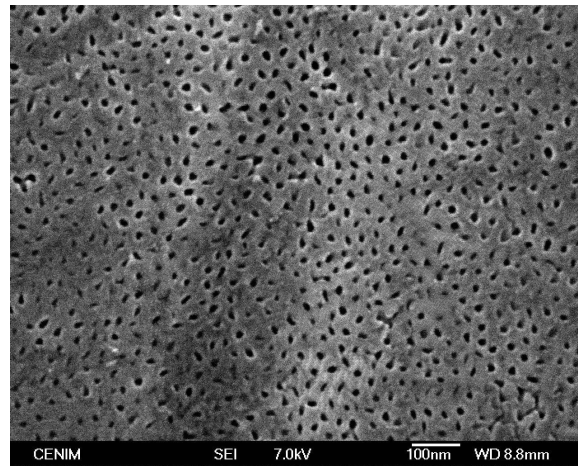
**Figura 69.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado y autosellado durante dos semanas en cámara húmeda en una sección paralela al plano de superficie situada a una distancia aproximada de 5  $\mu\text{m}$  del metal base (x 100K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.



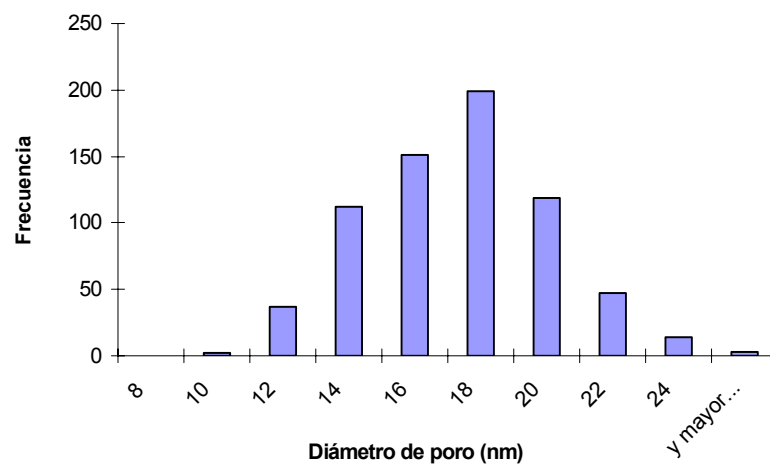
<i>Diámetro de poro (nm)</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>Estadística</i>	
8	0	Media	14,58
10	6	Error típico	0,08
12	61	Mediana	14,59
14	214	Moda	13,77
16	223	Desviación estándar	2,16
18	134	Mínimo	8,90
20	29	Máximo	22,54
22	9	Suma	9888,15
24	2	Cuenta	678
y mayor...	0		



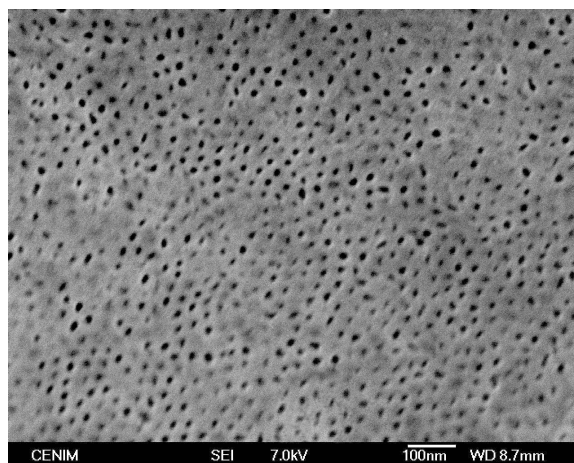
**Figura 70.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado y autosellado durante tres semanas en cámara húmeda en una sección paralela al plano de superficie situada a una distancia aproximada de 1  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior (x 100K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.



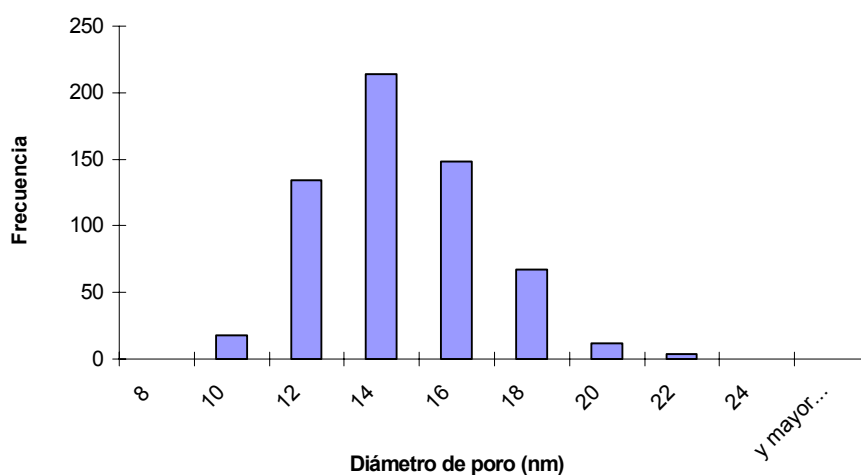
<i>Diámetro de poro (nm)</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>Estadística</i>	
8	0	Media	16,35
10	2	Error típico	0,11
12	37	Mediana	16,35
14	112	Moda	13,88
16	151	Desviación estándar	2,81
18	199	Mínimo	9,58
20	119	Máximo	27,68
22	47	Suma	11184,09
24	14	Cuenta	684
y mayor...	3		



**Figura 71.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado y autosellado durante cuatro semanas en cámara húmeda en una sección paralela al plano de superficie situada a una distancia aproximada de 1  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior (x 100K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.



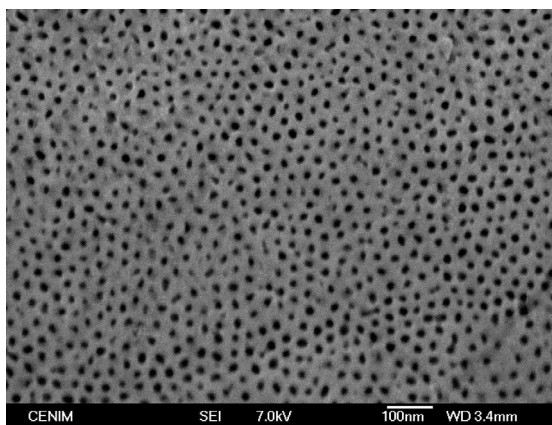
<i>Diámetro de poro (nm)</i>	<i>Frecuencia</i>	<i>Estadística</i>	
8	0	Media	13,56
10	18	Error típico	0,09
12	134	Mediana	13,37
14	214	Moda	11,29
16	148	Desviación estándar	2,21
18	67	Mínimo	8,18
20	12	Máximo	21,41
22	4	Suma	8097,03
24	0	Cuenta	597
y mayor...	0		



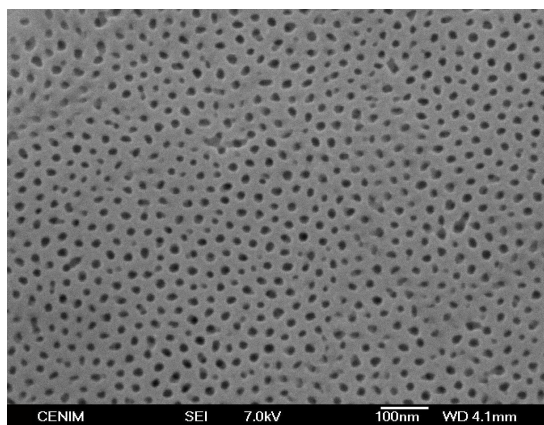
**Figura 72.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado sin autosellar en una sección paralela al plano de superficie situada a una distancia aproximada de 1  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior (x 100K) y análisis de datos para la obtención del diámetro medio de poro.

*4.1.2.8. Examen en MEB y MET de secciones paralelas al plano de superficie en los productos anodizados sin sellar y envejecidos 3 años en atmósfera de Madrid*

El estudio en MEB se realiza en secciones paralelas al plano de la superficie a una distancia aproximada de 1  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior (figura 73) y en su parte central (figura 74), pudiéndose comprobar que los poros se manifiestan vacíos.



**Figura 73.** Micrografía de la estructura del recubrimiento en una sección paralela al plano de superficie situada a una distancia de 1  $\mu\text{m}$  de la superficie exterior (x 100K).

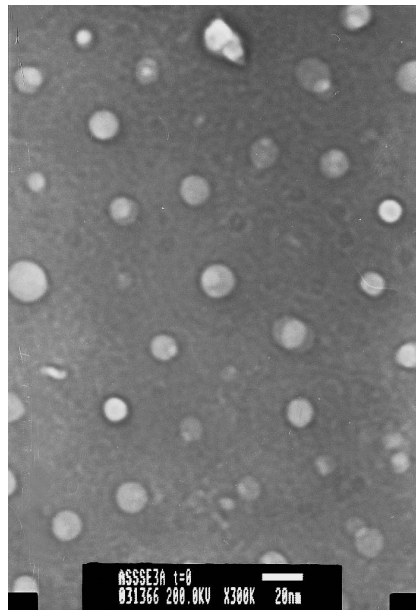


**Figura 74.** Micrografía de la estructura del recubrimiento en una sección paralela al plano de superficie situada en la parte central del recubrimiento (x 100K).

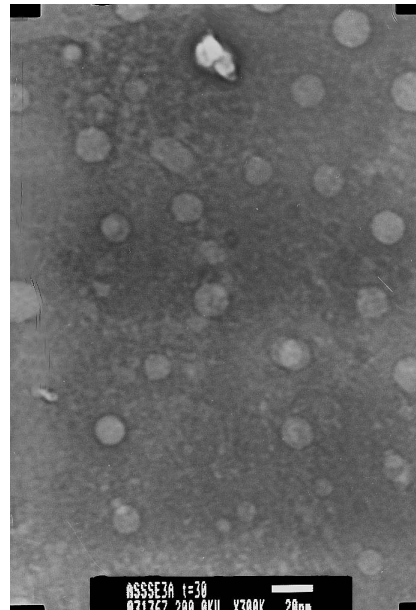
Los resultados del examen en MET se presentan en la figura 75. Las variaciones de contraste observadas en la figura 75a respecto de las manifestadas en los anodizados sin sellar (figura 36), son indicativos de que los poros están rellenos con un producto formado por la reacción del óxido y el agua incorporada en la exposición a la atmósfera. Dichas variaciones de contraste no revelan la banda límite de las celdas. El material de este recubrimiento es inestable al haz de electrones, y evoluciona muy rápidamente hacia la formación de un producto más compacto y exento de poros (figura 75). La obturación de los poros se consigue para tiempos del orden de 1 minuto, pero la morfología del óxido sigue evolucionando por efecto del haz de electrones.

Esta respuesta aparentemente contradictoria cuando el examen se realiza con MEB y MET puede estar asociada a la preparación de las muestras previa al examen en microscopio, como se trata de justificar más adelante en la discusión de los resultados.

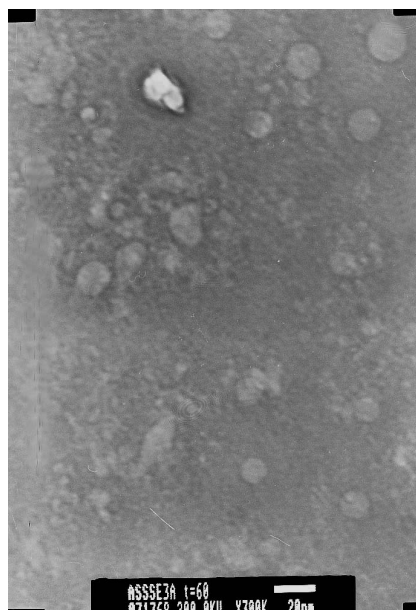




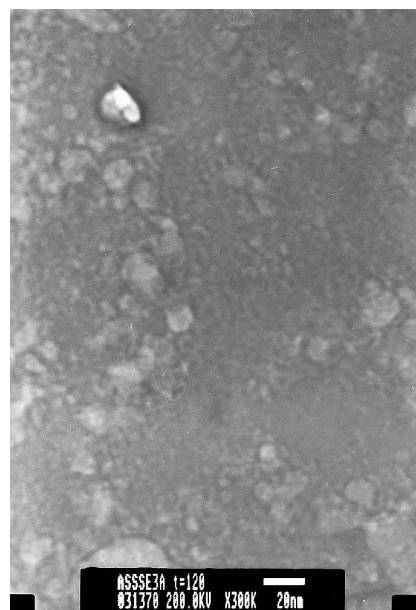
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 75.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado sin sellar envejecido tres años en atmósfera de Madrid (a) obtenida instantáneamente, (b) transcurridos 30 segundos, (c ) transcurridos 60 segundos, y (d) transcurridos 120 segundos de exposición al haz de electrones (x 200K).

## **4.2 Estudio comparativo de aleaciones de aluminio con diferente composición química.**

### ***4.2.1. Caracterización microestructural de las capas anódicas obtenidas en baño sulfúrico mediante examen en microscopio electrónico de barrido y microscopio electrónico de transmisión de secciones paralelas al plano de la superficie.***

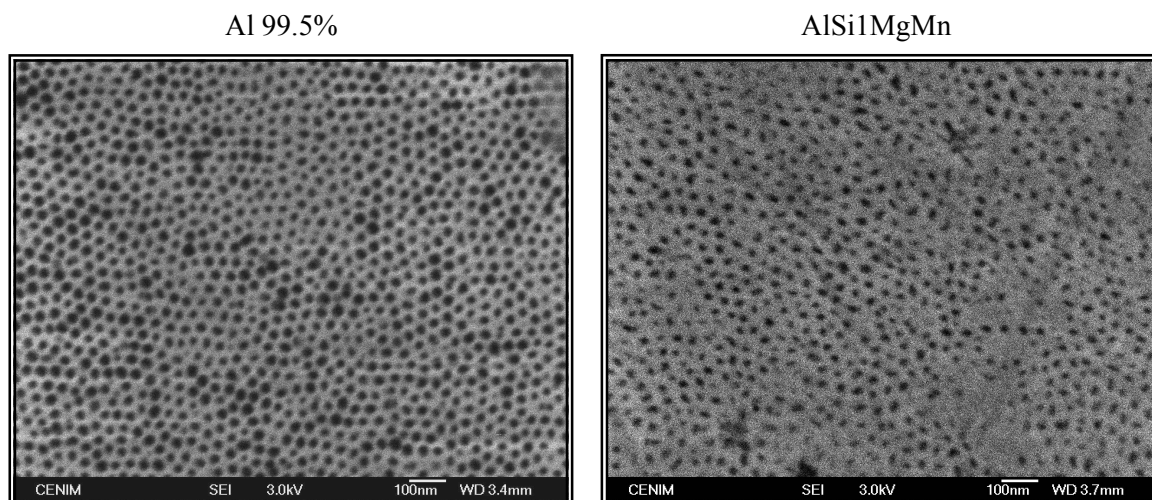
El examen en MEB de las citadas secciones de observación permite resolver los poros vacíos de la capa anódica sin sellar y su obturación por efecto del sellado hidrotérmico, excepto en el caso de los recubrimientos obtenidos en la aleación AlCu4SiMg. En esta aleación de aluminio el examen en MEB proporciona una imagen de un aglomerado de partículas con múltiples defectos donde no es posible resolver los poros característicos de este tipo de recubrimientos (Figuras 76 y 77).

También, los resultados del examen en microscopio electrónico de transmisión de los recubrimientos anodizados sellados y sin sellar son satisfactorios cuando se opera con las aleaciones Al 99,5, AlMg3 y AlSi1MgMn (Figuras 78-82), que manifiestan una respuesta similar a lo tratado en 4.1.2.1. Sin embargo, nuevamente en la aleación AlCu4SiMg no fue posible resolver la estructura de la capa porosa debido a que en el tratamiento de la muestra con la solución de cloruro mercurico 0,05M se produce un producto pulverulento que no permite la obtención de probetas para su examen en microscopio.

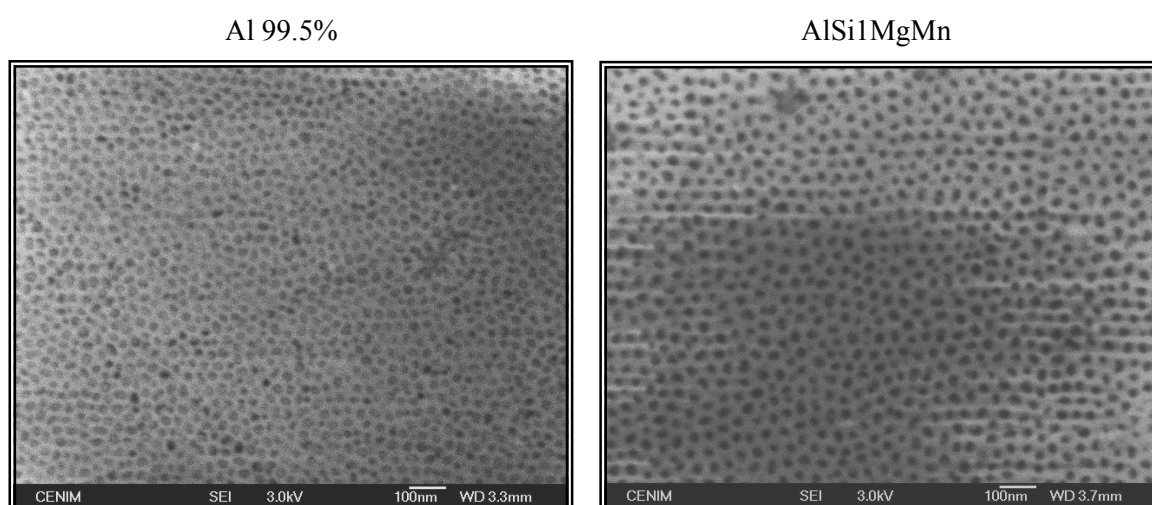
### ***4.2.2. Composición de las capas anódicas selladas y sin sellar determinada por XPS.***

En las Tablas 5, 6 y 7 se muestran las composiciones elementales obtenidas mediante XPS en las superficies de las aleaciones de aluminio, después del decapado en solución de sosa que precede a la anodización, inmediatamente después de la operación de anodizado, y a continuación del proceso de sellado en agua desionizada a ebullición, respectivamente. Destaca la ausencia de cantidades significativas de magnesio y cobre, los aleantes principales de las aleaciones AlCu4SiMg, AlSi1MgMn y AlMg3, cuando en los óxidos procedentes del tratamiento termomecánico de obtención las relaciones atómicas Mg/(Mg+Al) obtenidas mediante XPS alcanzan valores del orden de 0,20, prácticamente independientes de su contenido en el seno de la aleación [157].

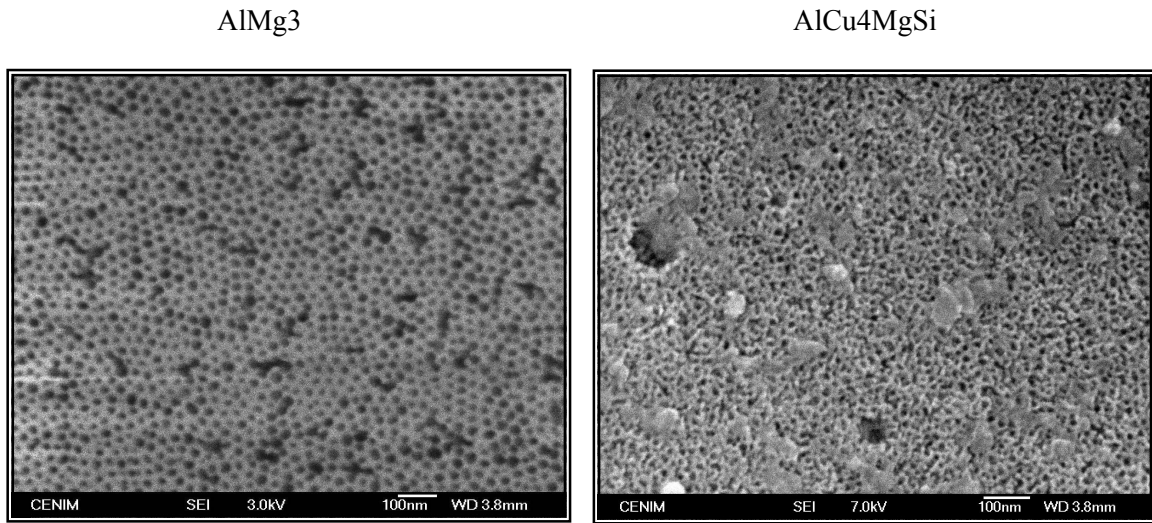




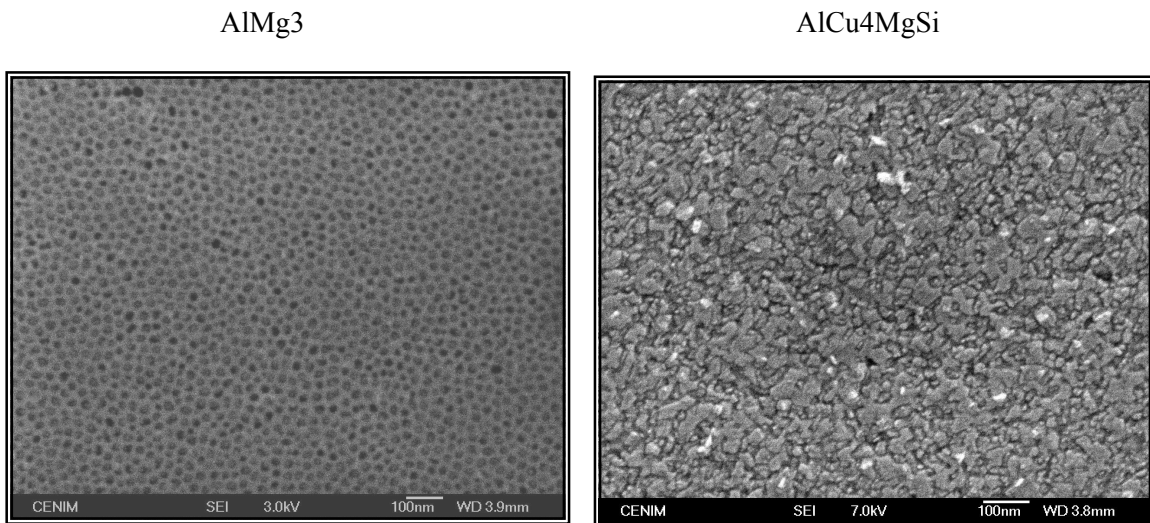
**Figura 76 a.** Caracterización microestructural de las capas anódicas mediante examen en microscopio electrónico de barrido en secciones paralelas al plano de superficie en las aleaciones de Al 99,5 y AlSi1MgMn anodizadas (x80K)



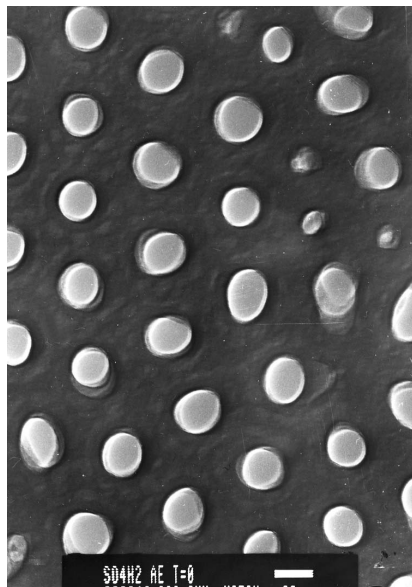
**Figura 77 a.** Caracterización microestructural de las capas anódicas mediante examen en microscopio electrónico de barrido en secciones paralelas al plano de superficie en las aleaciones de Al 99,5 y AlSi1MgMn anodizadas y selladas (x80K)



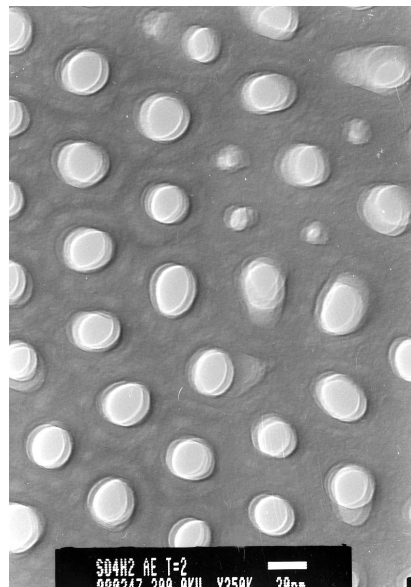
**Figura 76 b.** Caracterización microestructural de las capas anódicas mediante examen en microscopio electrónico de barrido en secciones paralelas al plano de superficie en las aleaciones de AlMg3 y AlCu4MgSi anodizadas (x100K)



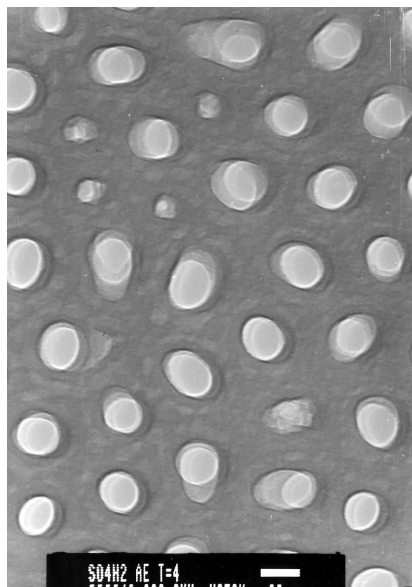
**Figura 77 b.** Caracterización microestructural de las capas anódicas mediante examen en microscopio electrónico de barrido en secciones paralelas al plano de superficie en las aleaciones de AlMg3 y AlCu4MgSi anodizadas y selladas (x100K)



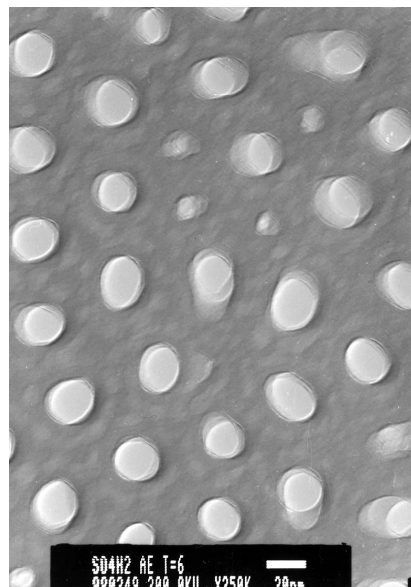
(a)



(b)

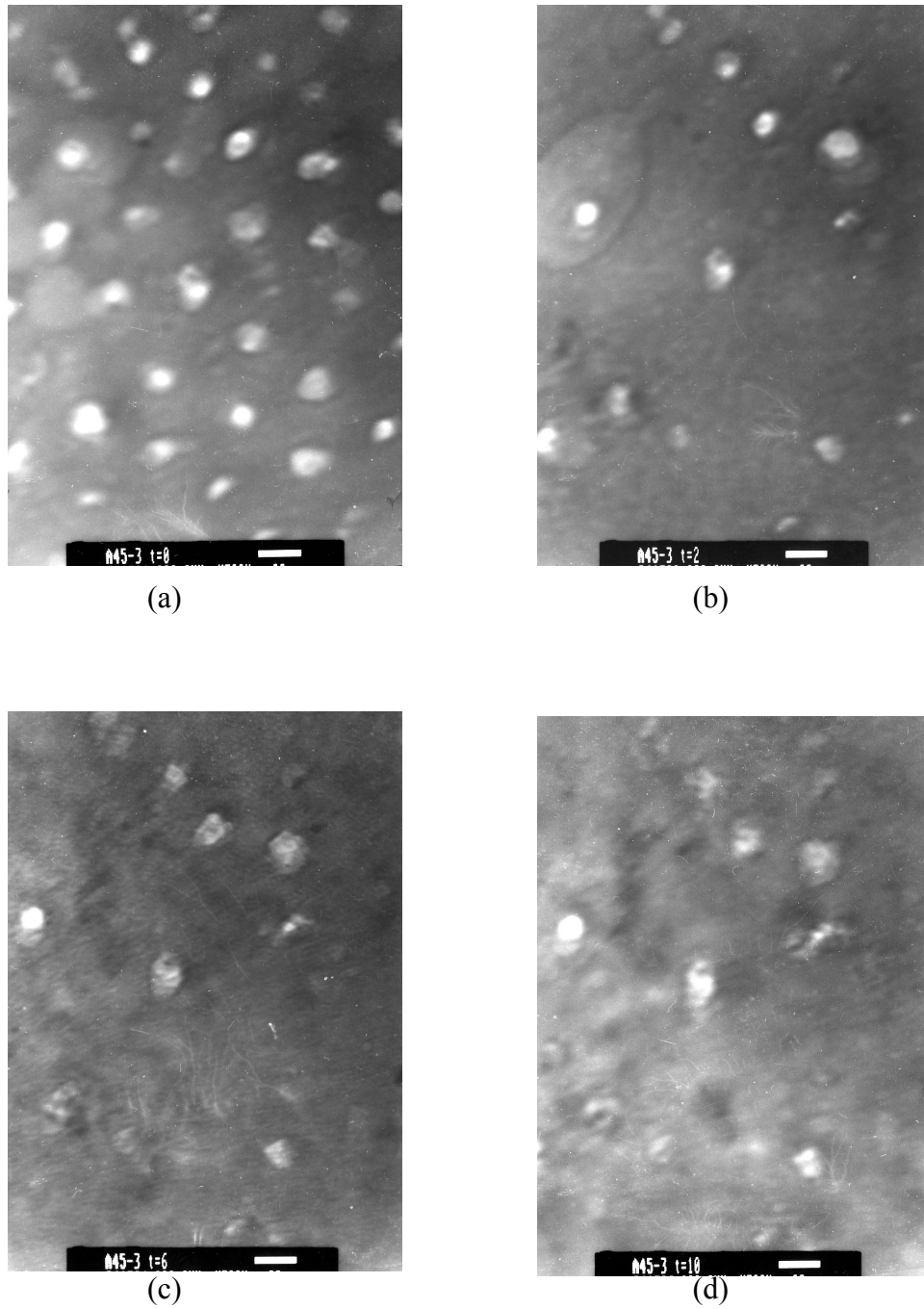


(c)

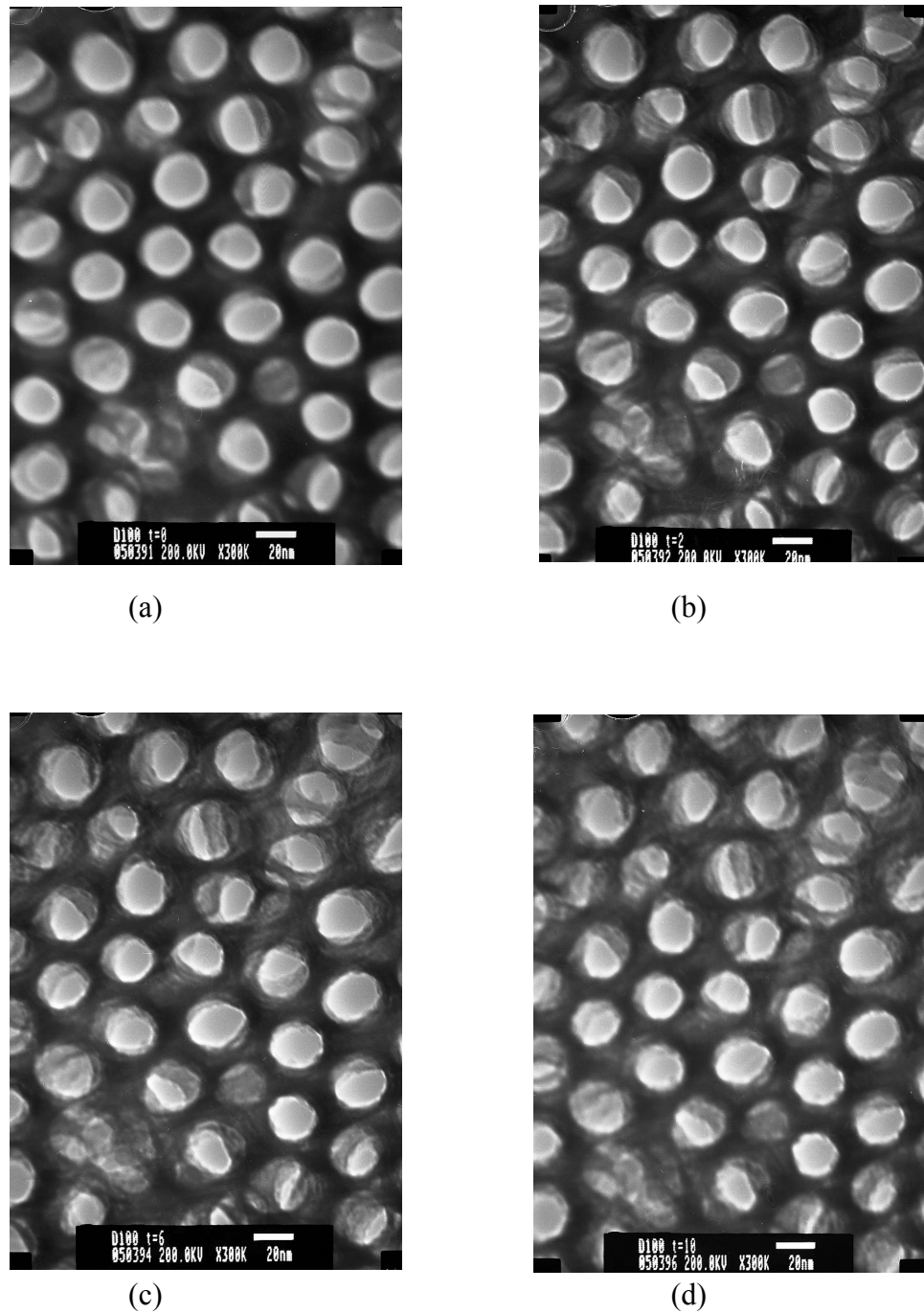


(d)

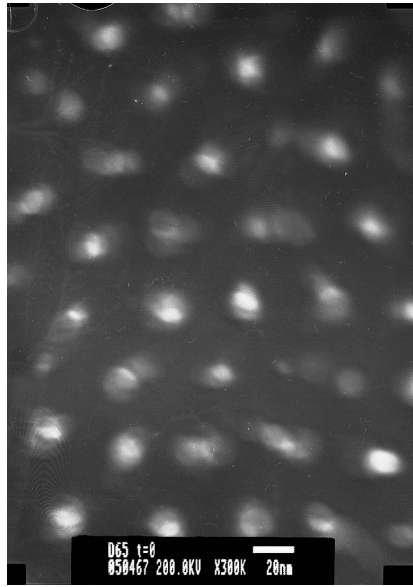
**Figura 78.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado sin sellar de la aleación Al 99.5%(a) obtenida instantáneamente, (b) transcurridos 2 minutos, (c ) transcurridos 4 minutos y (d) transcurridos 6 minutos de exposición al haz de electrones (x 300K).



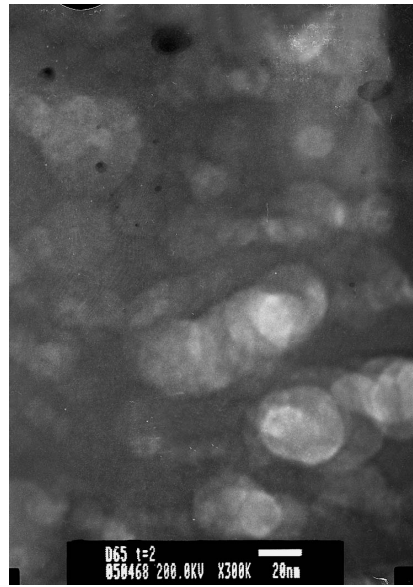
**Figura 79.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado y sellado de la aleación Al 99.5% (a) obtenida instantáneamente, (b) transcurridos 2 minutos, (c ) transcurridos 6 minutos y (d) transcurridos 10 minutos de exposición al haz de electrones (x 300K).



**Figura 80.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado de la aleación AlMg3 obtenida instantáneamente, (b) transcurridos 2 minutos, (c ) transcurridos 6 minutos y (d) transcurridos 10 minutos de exposición al haz de electrones (x 300K).

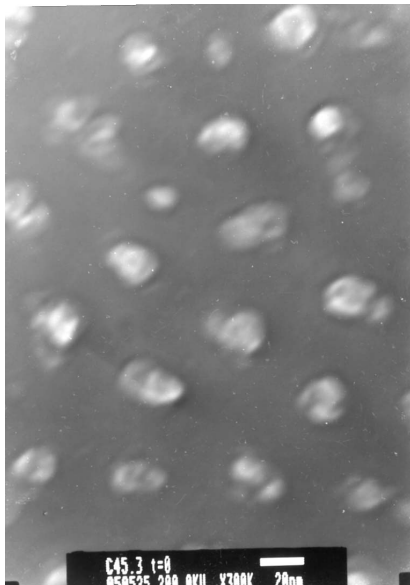


(a)

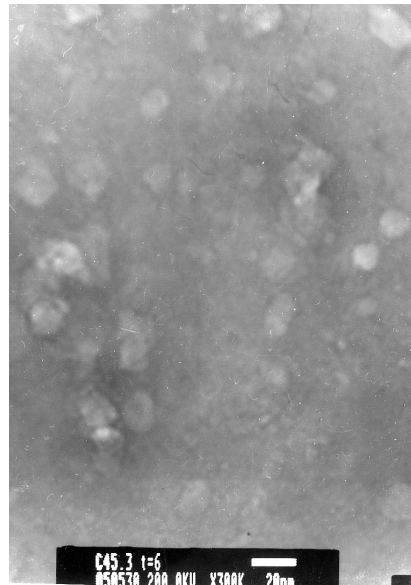


(b)

**Figura 81.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado y sellado de la aleación AlMg3 obtenida (a) instantáneamente y, (b) transcurridos 2 minutos de exposición al haz de electrones (x 300K).



(a)



(b)

**Figura 82.** Micrografía de la estructura del recubrimiento anodizado y sellado de la aleación AlSi1MgMn obtenida (a) instantáneamente y, (b) transcurridos 6 minutos de exposición al haz de electrones (x 300K).

**Tabla 5.-** Porcentaje atómico observado por XPS en la superficie externa de las distintas aleaciones, después del decapado previo a la anodización y de 10 minutos de bombardeo con iones Ar.

Aleación	%O	%Al	%Mg	%Cu	O/Al
Al 99,5	60	40	0	0	1,5
AlSi1MgMn	60	39	0	1	1,54
AlMg3	61	39	0	0	1,56
AlCu4SiMg	60	40	0	0	1,5

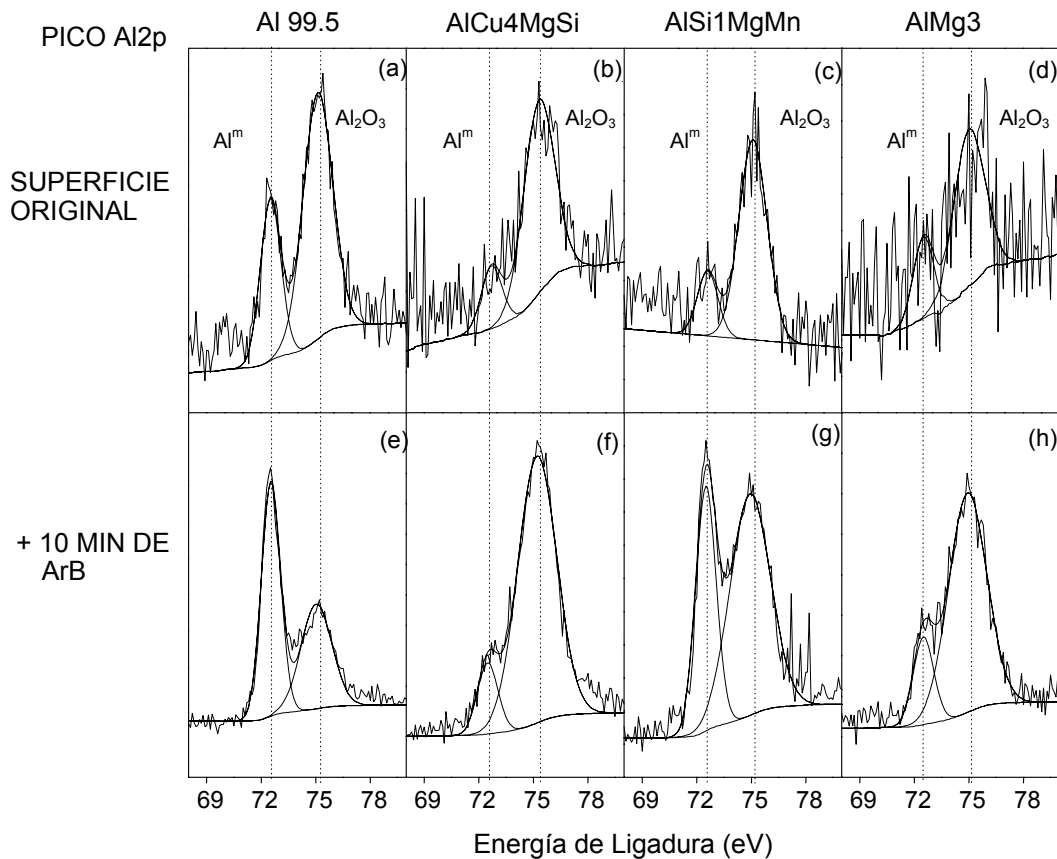
**Tabla 6.-** Porcentaje atómico observado por XPS en la superficie externa de las distintas aleaciones, después de la operación de anodizado.

Aleación	%O	%Al	%S	O/Al	Compuestos más probables
Al 99,5	66	32	2	2,1	AlOOH
AlSi1MgMn	66	32	2	2,1	AlOOH
AlMg3	64	33	3	1,9	AlOOH
AlCu4SiMg	64	34	2	1,9	AlOOH

**Tabla 7.-** Porcentaje atómico observado por XPS en la superficie externa de las distintas aleaciones, después de las operaciones de anodizado y sellado.

Aleación	%O	%Al	%S	O/Al	Compuestos más probables
Al 99,5	73	27	0	2,7	Al(OH) <sub>3</sub>
AlSi1MgMn	73	27	0	2,7	Al(OH) <sub>3</sub>
AlMg3	73	27	0	2,7	Al(OH) <sub>3</sub>
AlCu4SiMg	74	26	0	2,8	Al(OH) <sub>3</sub>

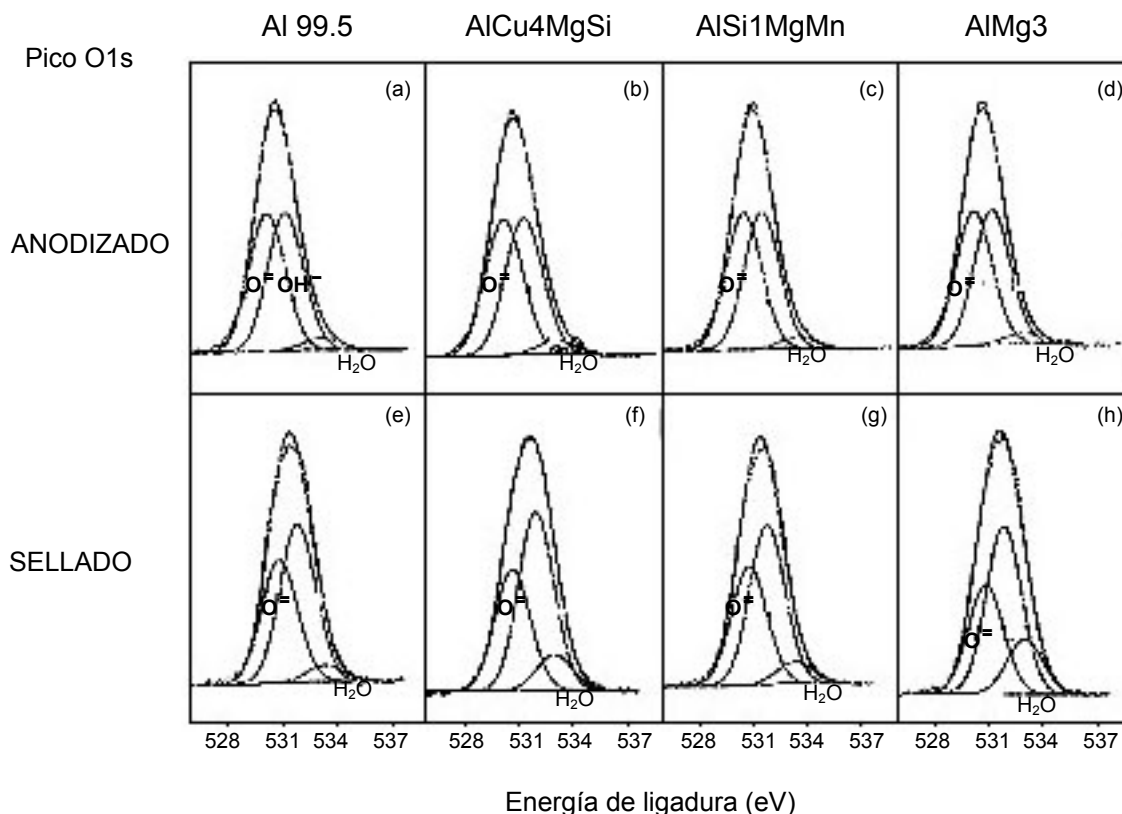
En las figuras 83a-83d se muestran los espectros XPS de alta resolución Al2p obtenidos en las superficies originales de las aleaciones de aluminio después del proceso de decapado. Cada espectro contiene dos componentes que se podrían asociar a la presencia de Al metálico (72.5 eV) y Al oxidado (75.2 eV).



**Figura 83.-** Evolución de los espectros de XPS de alta resolución Al2p correspondientes a las muestras de Al 99,5, AlCu4MgSi, AlSi1MgMn y AlMg3 después del proceso de decapado (a-d), y efecto del bombardeo por iones argón (e-h).

En cuanto a las muestras anodizadas, las diferencias más llamativas se producen entre las relaciones O/Al de los óxidos sellados y sin sellar. En las figuras 84a – 84d se muestran los espectros de XPS de alta resolución O1s obtenidos en la superficie original de las muestras de Al 99,5, AlCu4MgSi, AlSi1MgMn y AlMg3 anodizadas. Las dos componentes más intensas del espectro O1s aparecen a unas energías de ligadura de 531.0 y 532.0 eV, asociadas a la presencia de oxígeno en forma de óxido y OH<sup>-</sup>, respectivamente. Otra componente menos intensa aparece a energías de ligadura de 533.5 eV, que se podría asociar a la presencia de agua.





**Figura 84.-** Espectros de XPS de alta resolución O1s, obtenidos en las muestras originales de Al 99,5, AlCu4MgSi, AlSi1MgMn y AlMg3 anodizadas (a-d), y después de la operación de sellado (e-h).

En las figuras 84e–84h se ofrece una información semejante para los espectros de alta resolución O1s de las muestras selladas. Las intensidades de la componente asociada a la presencia de OH<sup>-</sup> aumentan significativamente con respecto a las observadas en las muestras anodizadas sin sellar (figuras 84a–84d), incrementándose también la intensidad de la componente asociada con la presencia de agua, sobre todo en las superficie de las muestras de AlCu4MgSi (figura 84f) y AlMg3 (figura 84h). Las relaciones O/Al (Tabla 7) son cercanas a 3, correspondientes a la alúmina trihidratada Al(OH)<sub>3</sub>, lo que podría sugerir que, durante el proceso de sellado de la capa de anodizado y el envejecimiento posterior, la interacción entre el agua y la pared de las celdas podría conducir a la formación de bayerita (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O).

Aunque no se describa el procedimiento, quiere hacerse constar, que mediante XPS se determinó también el espesor de las capas pasivantes formadas a continuación del decapado, estimando valores de 2,2 nm; 2,3 nm; 3,0 nm; y 3,8 nm, para el Al del 99,5% de pureza nominal, y las aleaciones AlSi1MgMn, AlMg3 y AlCu4MgSi, respectivamente (Tabla 8) [157].

#### ***4.2.3. Información derivada de la gravimetría en distintas etapas.***

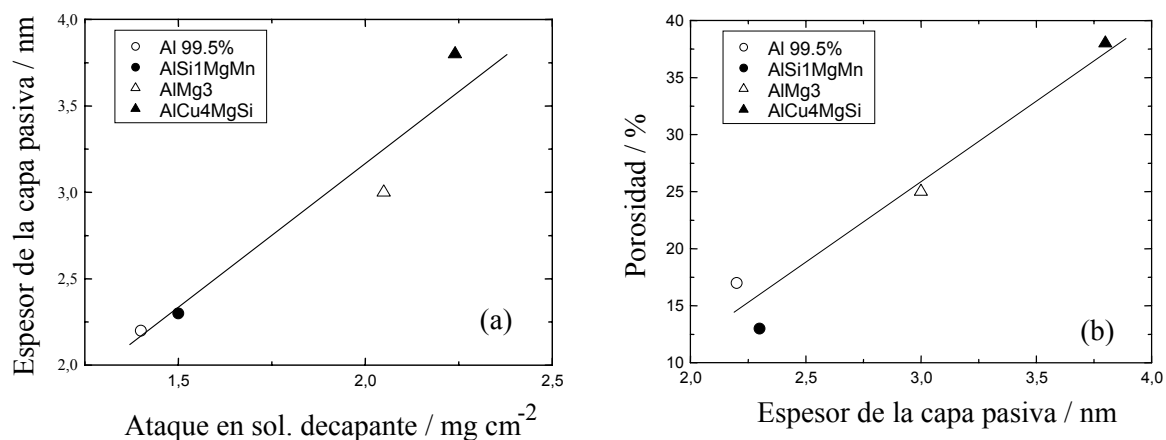
En la Tabla 8 se reúnen una serie de parámetros macroscópicos que condicionan la calidad de las capas de anodizado, al menos la calidad antes del proceso de sellado. La secuencia temporal causa-efectos podría ser la siguiente:

- (a) La perfección de la capa pasivante influye sobre las pérdidas de masa durante el decapado en NaOH ( $-\Delta m$ ) y condiciona la perfección de las capas barrera y porosa con un aumento de masa, durante la anodización, tanto mayor cuanto más compactas sean.
- (b) A igualdad de espesor, a menores aumentos de masa durante la anodización corresponden capas de óxido menos compactas, es decir, con mayor porosidad.
- (c) Este parámetro, porosidad, determina la ganancia de masa en el sellado, si se prolonga el tiempo suficiente para que se saturen los poros.
- (d) A mayor porosidad mayor disolución de la película anódica en el baño de anodizado, que es proporcional al desarrollo superficial, pues la composición de los óxidos anódicos sin sellar difiere poco de una aleación a otra (Tabla 6).
- (e) El menor aumento de masa durante la anodización unido a una mayor disolución de la película anódica en el baño de anodizado explica que la eficacia de la formación de óxidos anódicos se resienta progresivamente al pasar del aluminio del 99,5% de pureza nominal y la aleación AlSi1MgMn, a las aleaciones AlMg3 y AlCu4MgSi (menor relación de recubrimiento, R).

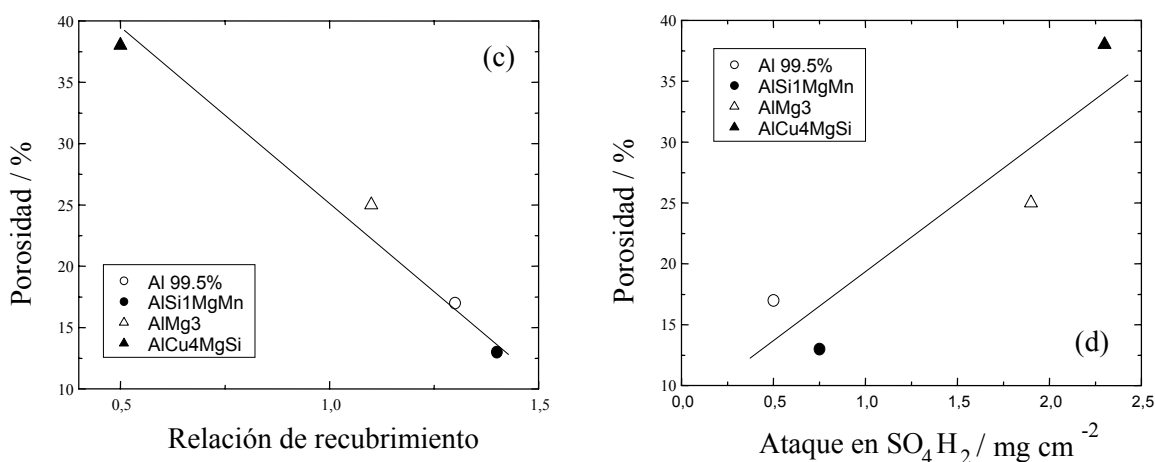
**Tabla 8.-** Parámetros de capas anódicas obtenidos por interpolación de los resultados, para capas de 20  $\mu\text{m}$  de espesor.  $\Delta m$  = incremento de masa en los diferentes tratamientos.

Aleación	Espesor nm	$-\Delta m$ NaOH mg ( 5min)	$\Delta m$ anodizado mg	Porosidad %	$\Delta m$ sellado mg	$-\Delta m$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mg	R
Al 99,5	2,2	140	120	15	35	50	1,39
AlSi1MgMn	2,3	146	150	13	29	75	1,42
AlMg3	3,0	205	100	25	50	190	1,20
AlCu4MgSi	3,8	224	-190	40	68	230	0,74

Las interdependencias entre los distintos parámetros que pueden derivarse de la Tabla 8 se representan en las figuras 85a-85c. Las correlaciones se ajustan aproximadamente a líneas rectas, ya se trate de la velocidad de ataque en la solución decapante frente al espesor de la película de óxido pasivante (A); de dicho espesor frente a la porosidad de los anodizados (B); de la porosidad frente a la relación de recubrimiento o “coating ratio” (C), definida como la relación entre la cantidad de óxido formada y de aluminio consumida para producirla; o bien de la porosidad frente al ataque en la solución sulfúrica del baño de anodizado durante 1 hora sin paso de corriente (D). En general, los resultados sugieren comportamientos que indican una evidente conexión entre tales parámetros.

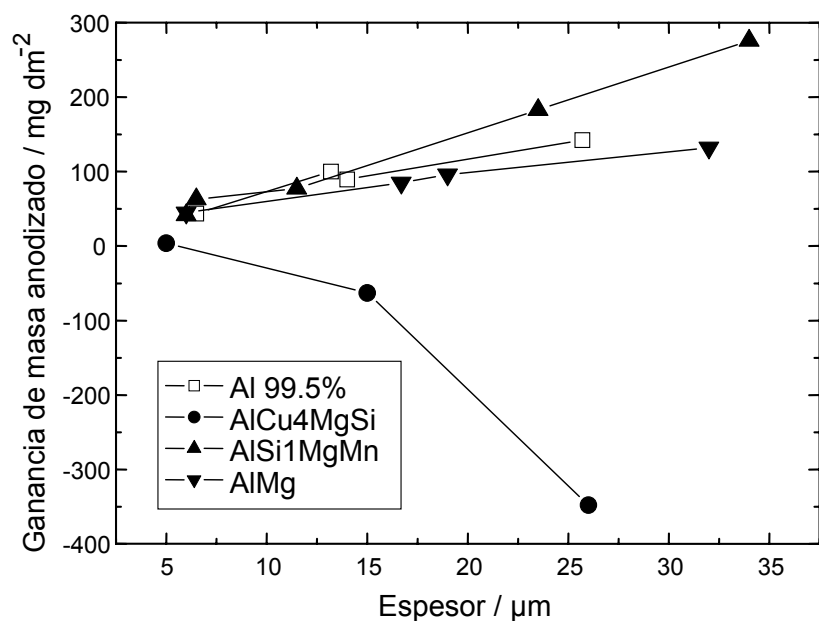


**Figuras 85a y b.-** Representaciones de (A) espesor de las películas pasivantes frente al ataque en la solución de decapado (pérdidas de metal en 5 min.) y (B) porosidad frente a espesor de las películas pasivantes.

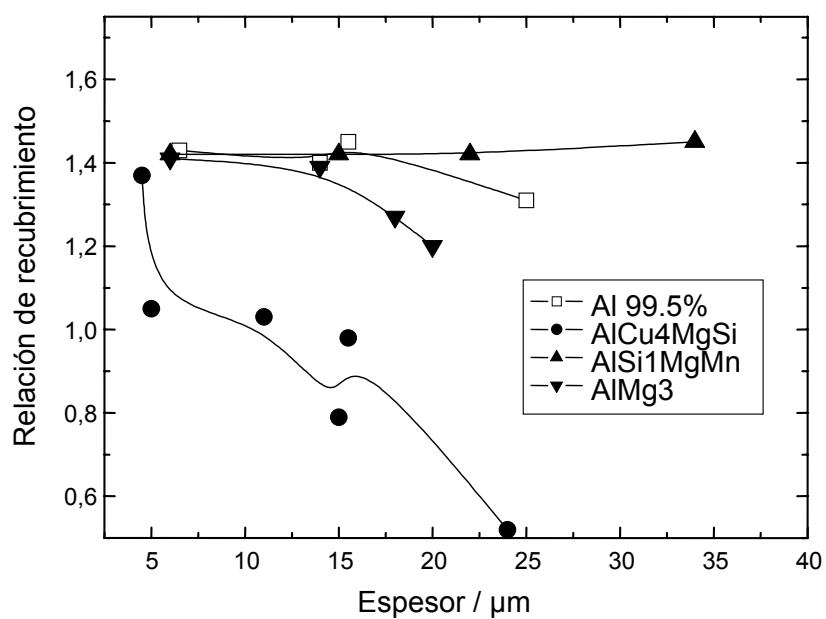


**Figuras 85c y d.-** Representaciones de (C) porosidad frente a eficacia en la anodización y (D) porosidad frente al ataque en la solución sulfúrica del baño de anodizado (1 h sin paso de corriente).

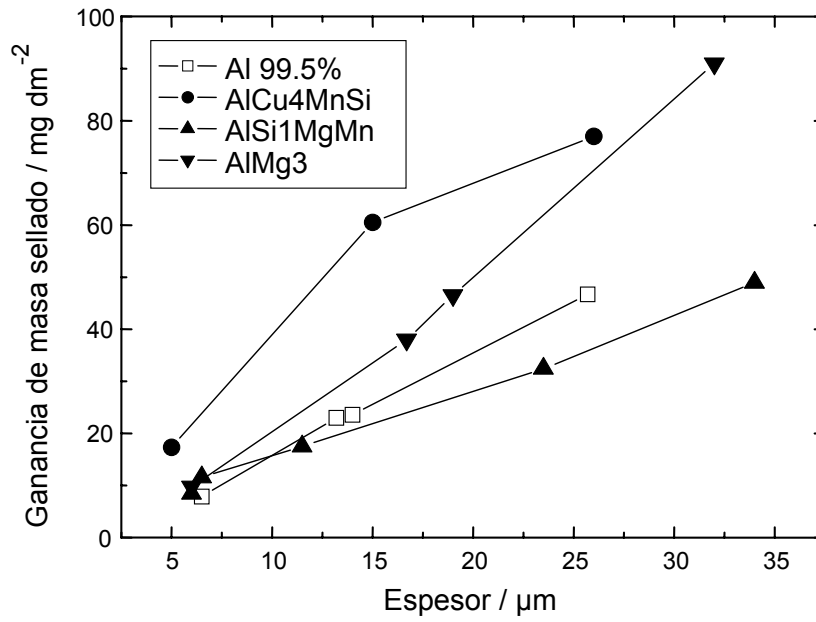
La consecuencia de todas las comprobaciones gravimétricas es la determinación de unos parámetros siempre más desfavorables en el caso del AlMg3 y sobre todo en el del AlCu4MgSi que en los casos del aluminio del 99,5% de pureza nominal y de la aleación AlSi1MgMn. Lo condensado en la Tabla 8 para un espesor de 20  $\mu\text{m}$  es aplicable, naturalmente, a distintos espesores del recubrimiento y en las figuras siguientes se reflejan los resultados correspondientes a las distintas aleaciones relativos a: la ganancia de masa durante la anodización (figura 86); la relación de recubrimiento o eficacia del proceso de anodización (figura 87); las ganancias de masa durante un sellado de 60 minutos en agua a ebullición (figura 88); las porosidades estimadas admitiendo una densidad de 2,4  $\text{g/cm}^3$  para los óxidos sin sellar y de 2,6  $\text{g/cm}^3$  para los sellados [98] (figura 89); y la pérdida de masa debida al ataque del baño de anodizado durante la obtención del recubrimiento (figura 90).



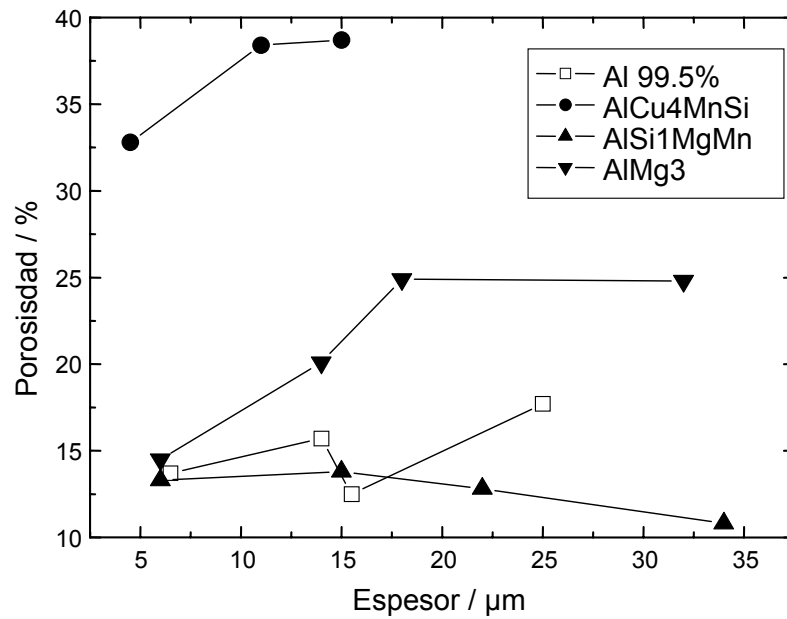
**Figura 86.-** Ganancia de masa durante el anodizado en función del tipo de aleación y del espesor del óxido.



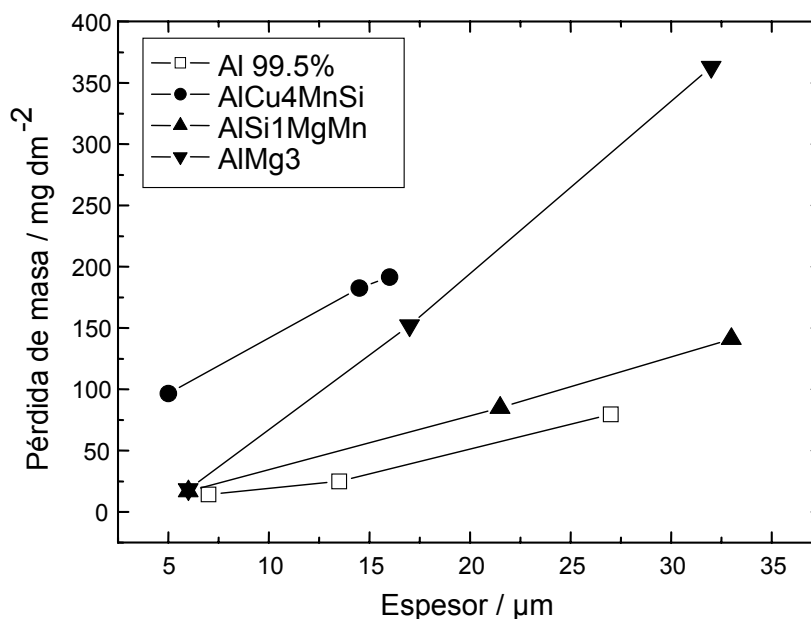
**Figura 87.-** Relación de recubrimiento (coating ratio) en función del tipo de aleación y el espesor del anodizado.



**Figura 88.-**Ganancia de masa durante el sellado en función del tipo de aleación y del espesor del óxido.



**Figura 89.-** Porosidad de los anodizados en función del tipo de aleación y del espesor del óxido.

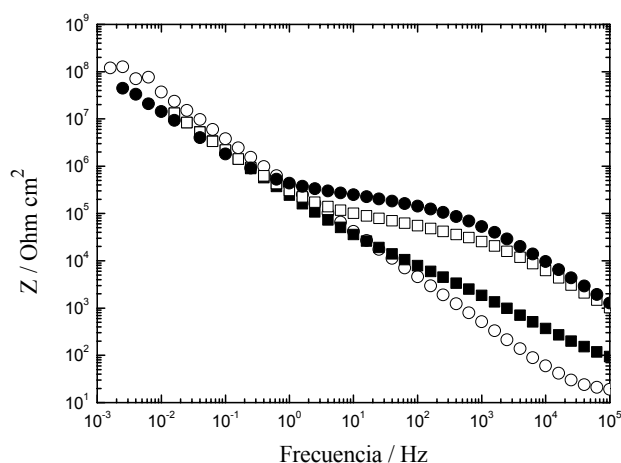


**Figura 90.-** Pérdida de masa de anodizados sin sellar sobre distintas aleaciones mantenidos durante una hora en el baño de anodizado.

#### **4.2.4. Caracterización de las capas anódicas mediante la EIE.**

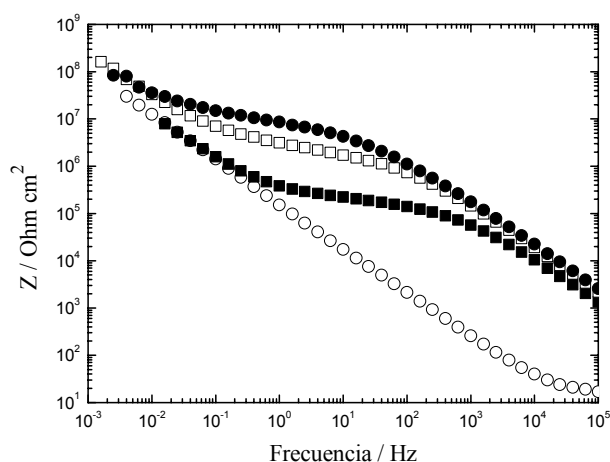
##### **4.2.4.1. Anodizados del aluminio del 99,5% de pureza nominal**

En la figura 91 se reproducen los diagramas de impedancia que, para distintos grados de sellado, se obtienen en anodizados formados en baños de ácido sulfúrico. A partir de los diagramas pueden calcularse, en la forma esquematizada en la figura 16, la resistencia y capacidad de la capa porosa,  $R_p$  y  $C_p$ , así como la capacidad de la capa barrera,  $C_b$ , y deducir a partir de tales características muchas propiedades físico-químicas de las capas anódicas. Quiere destacarse que entre los recubrimientos sin sellar y sellados correctamente ( $\geq 2$  min/ $\mu\text{m}$  de espesor) se dan, en un margen muy amplio de frecuencias, diferencias de 2-3 órdenes de magnitud, lo que equivale a un grado elevadísimo de sensibilidad de la EIE para la caracterización de la calidad de sellado, es decir, de la calidad de las capas anódicas, que se admite es tanto más elevada cuanto mayor sea el valor de  $R_p$  [64, 142]. Quiere advertirse que preferentemente utilizaremos los diagramas de Bode en lugar de los de Nyquist, porque al utilizar coordenadas logarítmicas permiten discernir, en la misma gráfica, entre comportamientos muy diferentes.



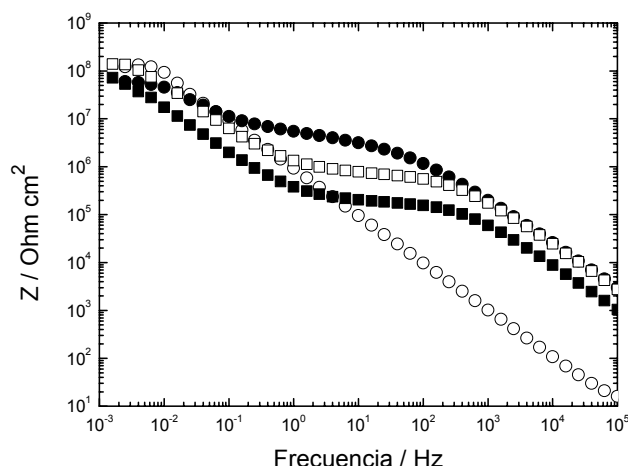
**Figura 91.** Evolución de los diagramas de impedancia en función del tiempo de sellado para el caso de anodizados obtenidos en baños de ácido sulfúrico: (○) 0, (■) 1, (□) 5 y (●) 45 minutos de sellado.

Las figuras 92 y 93 muestran, para anodizados obtenidos respectivamente en baños de ácido sulfúrico y oxálico, como se desplazan los valores de  $R_p$  (el tramo medio casi horizontal) desde valores en torno a  $200.000 \Omega\text{cm}^2$  a raíz de la operación de sellado a otros 10 veces superiores, al menos, durante 1-5 años de exposición a la atmósfera; lo que equivale a afirmar que la calidad de los anodizados sellados aumenta con el envejecimiento. Quiere destacarse la similitud de comportamiento, incluso desde el punto de vista cuantitativo, entre los recubrimientos procedentes de baños sulfúricos o de soluciones de oxálico.



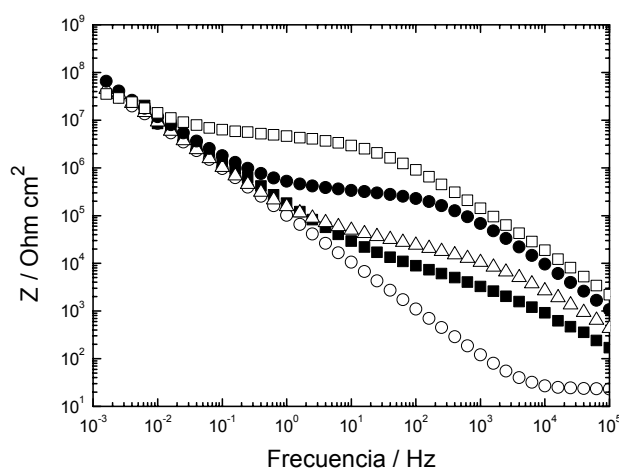
**Figura 92.** Evolución de los diagramas de impedancia de un anodizado de  $20 \mu\text{m}$  obtenido en baño de ácido sulfúrico y sellados 45 minutos durante su exposición a la atmósfera: (■) recién sellado, al final de 1 año (□), y de 5 años (●) de exposición. A efectos de comparación se incluye en el diagrama un anodizado sin sellar recién obtenido (○).





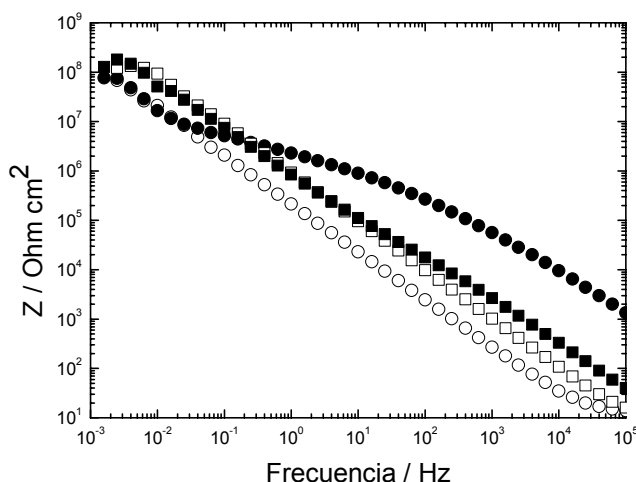
**Figura 93.** Evolución de los diagramas de impedancia de un anodizado de 20 µm obtenido en el baño de ácido oxálico y sellados 60 minutos con el envejecimiento: (■) recién obtenido, después de 1 mes (□) y de 3 años de exposición (●) a la atmósfera. A efectos de comparación se incluye en el diagrama un anodizado sin sellar recién obtenido (○).

La elevadísima superficie específica de los anodizados sin sellar los dota de una capacidad absorbente excepcionalmente elevada, facilitando un lentísimo proceso de autosellado en muchos ambientes naturales. El autosellado-envejecimiento, al igual que el SHT, es un proceso de hidratación que transcurre con aumento de volumen y termina por obturar los poros del anodizado, de manera que las diferencias entre los óxidos sellados y sin sellar se atenúan progresivamente con el autosellado que experimentan estos últimos, que pasan a ofrecer diagramas de impedancia característicos de anodizados bien sellados al cabo de 1 o 2 meses en atmósferas de elevada humedad relativa, como pone de manifiesto la evolución de los diagramas de impedancia de la figura 94 con el tiempo de exposición. Para tiempos muy prolongados queda patente el perfeccionamiento de la calidad de las capas anódicas como sucedía con las originalmente selladas.



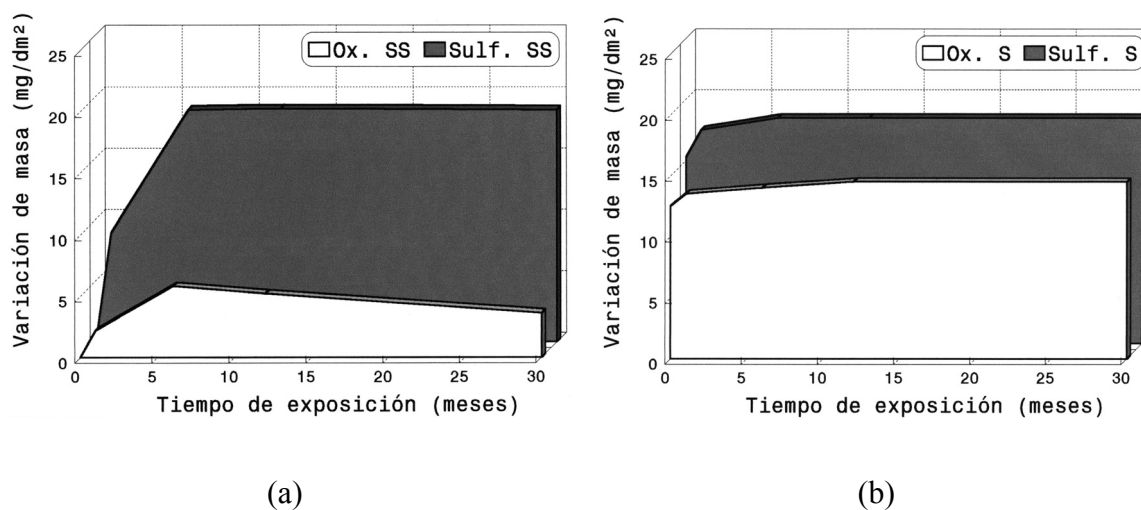
**Figura 94 .** Evolución de los diagramas de impedancia para anodizados sin sellar, obtenidos en baños de ácido sulfúrico, con el tiempo de permanencia en una atmósfera de elevada humedad relativa, del 95% aproximadamente: (○) recién obtenido, y a los 17 (■), 32 (Δ), 180 días (●), y (□) 5 años de exposición a la atmósfera.

Curiosamente los anodizados sin sellar obtenidos en baños de ácidos sulfúrico u oxálico ya no se comportan similarmente al exponerlos a la atmósfera, como ocurría con los recubrimientos sellados. Mientras los óxidos formados en sulfúrico se autosellan y cambian sus diagramas de impedancia desde los típicos de los anodizados sin sellar a los bien sellados, los formados en oxálico apenas se modifican con la exposición a la atmósfera, aunque se imponga una humedad relativa elevada, como testimonian los diagramas de la figura 95 que compara ambos tipos de respuestas.



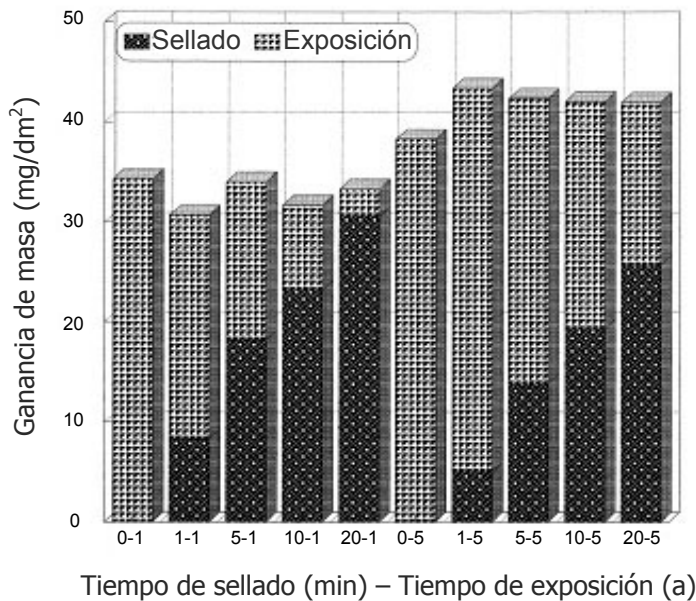
**Figura 95** . Diagramas de impedancia para capas anódicas de 10  $\mu\text{m}$  sin sellar, inmediatamente después de obtenidas en baños de ácido oxálico (□) y de 30 meses (■) de exposición a la atmósfera. Idem para el caso de capas procedentes de baños de ácido sulfúrico (○) y (●).

Las diferencias entre ambos tipos de óxidos se manifiestan también en la capacidad de absorción de agua determinada gravimétricamente. En efecto, mientras los óxidos obtenidos en soluciones sulfúricas saturan sus poros en pocos días si se mantienen en atmósferas húmedas, la captación de agua por los anodizados fabricados en baños de oxálico es mucho menor, como testimonian los resultados de la figura 96a, permaneciendo prácticamente vacíos. En cambio en la operación de sellado en agua a ebullición la absorción de agua es similar en ambos tipos de poros, saturándose prácticamente pues captan una cantidad proporcional al espesor, variando luego muy ligeramente durante la exposición (figura 96b).



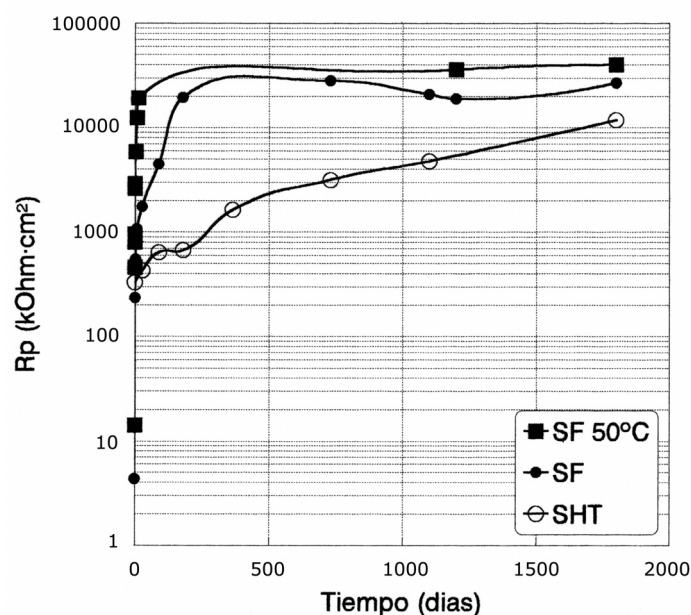
**Figura 96 .** Contraste entre la absorción de agua, durante la exposición a la atmósfera de Madrid, de anodizados (a) sin sellar y (b) sellados, obtenidos en baños de ácidos sulfúrico y oxálico, los poros de estos últimos sin sellar permanecen prácticamente vacíos.

El proceso de autosellado-envejecimiento se produce pues en los anodizados obtenidos en baños de ácido sulfúrico y no en los obtenidos en ácido oxálico. Después de un cierto periodo de tiempo, que depende mucho de las condiciones climatológicas de exposición, esencialmente de la humedad relativa, precipitaciones en sus variadas formas o posibilidad de formación de rocío, se llega en las capas procedentes de los baños de sulfúrico a una masa estacionaria, dentro de la dispersión lógica de resultados. Independientemente del grado inicial de sellado la capa porosa capta, durante la exposición a la atmósfera, la cantidad de agua que, sumada a la absorbida durante el sellado, se necesita para rellenar la red de poros, como puede comprobarse en la figura 97 para el caso de anodizados de 20  $\mu\text{m}$  obtenidos en baños de ácido sulfúrico y sellados distintos tiempos, que llegan ya prácticamente al estado estacionario al término del primer año de exposición a la atmósfera de Madrid, ya que los datos gravimétricos de los 5 años apenas difieren de los correspondientes al primer ejercicio anual; en todo caso el ligero aumento de la masa correspondería al llenado de mínimas porciones de poro aún vacías (los primeros números del eje de abscisas son los minutos de sellado y los segundos números se corresponden al número de años de exposición).



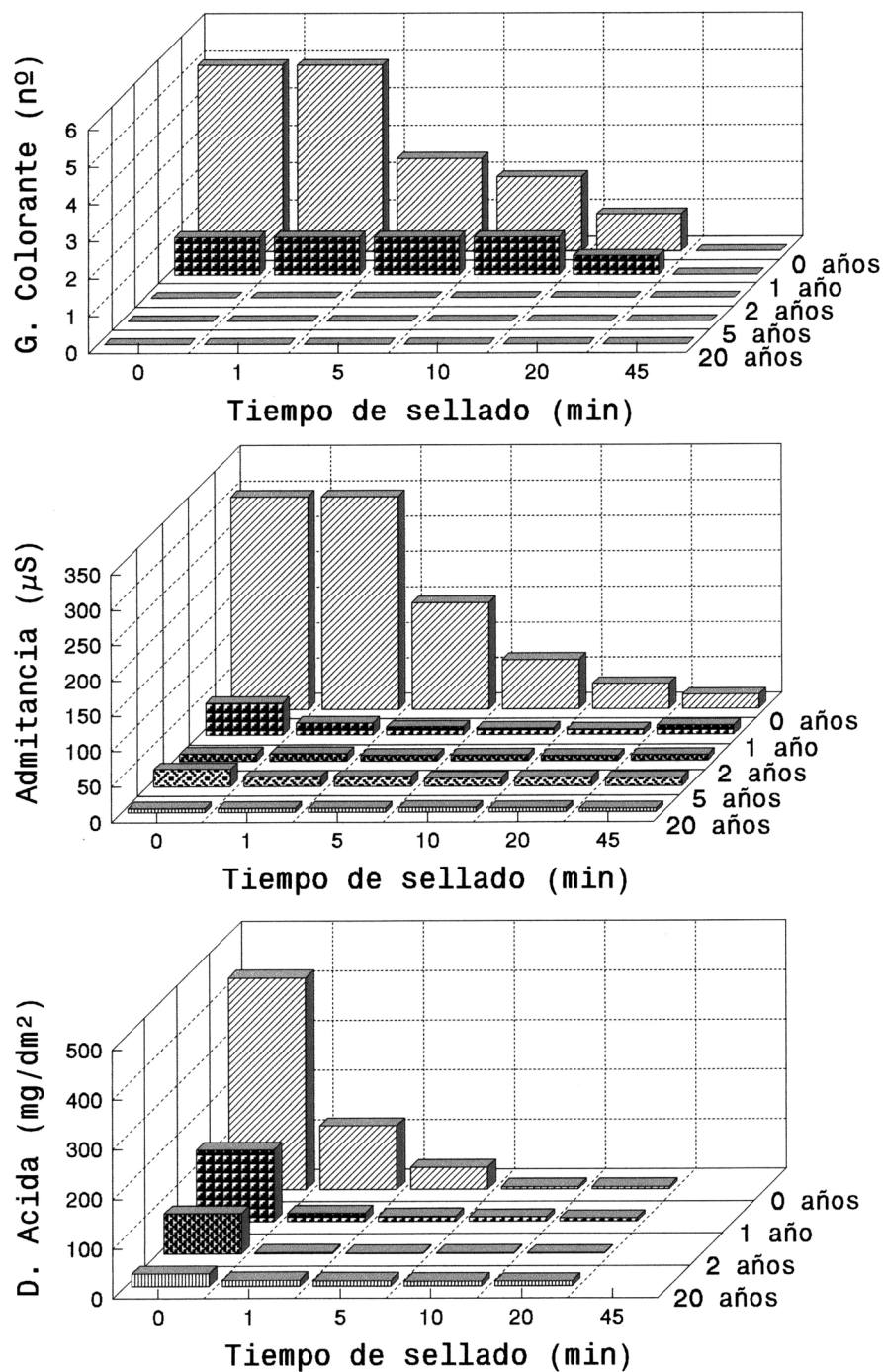
**Figura 97.** Independientemente del grado inicial de sellado, la capa porosa capta, durante su exposición a la atmósfera, la cantidad de agua que, sumada a la absorbida durante el sellado, se requiere para llenar la red de poros. Caso de anodizados de 20  $\mu\text{m}$  obtenidos en baños de ácido sulfúrico.

En los anodizados sellados en frío se obtienen diagramas de impedancia similares a los obtenidos después de un SHT, pero que evolucionan rápidamente hacia mayores resistencias de la capa porosa, hasta el punto de sospechar que se podría llegar a valores límite totalmente diferentes de  $R_p$ . El proceso de envejecimiento se acelera considerablemente si los sellados en frío se mantienen las primeras horas en atmósferas muy húmedas y a temperaturas algo superiores a la ambiente, como puede comprobarse en la figura 98 que reproduce la evolución de la  $R_p$  de los sellados en frío, estimada a partir de los diagramas de impedancia, en función del tiempo, comparándola con la de un SHT. Aunque las diferencias entre el SHT y los sellados en frío es enorme inicialmente, los valores de  $R_p$  se van aproximando paulatinamente al prolongarse el envejecimiento durante años, de manera que parece lícito afirmar que se tiende a estados de equilibrio finales con similares características.



**Figura 98 .** Evolución de la  $R_p$  con el tiempo de envejecimiento para los casos de un SHT y de sellados en frío envejecidos los primeros 15 días a temperatura ambiente (SF) o a 50°C (SF 50°C).

Industrialmente se recurre a ensayos simplísimos de control de la calidad de los sellados, concretamente a los ensayos de la gota de colorante [158], la admitancia a 1 kHz [159] o a la disolución ácida [137], simples calibres “pasa no pasa”, que establecen en el índice 2 de la gota de colorante, los 20  $\mu\text{S}$  de admitancia y los 30  $\text{mg}/\text{dm}^2$  en el ensayo de disolución ácida los límites que no deben superarse. Como puede comprobarse en la figura 99 los índices de calidad medidos por los ensayos normalizados son muy susceptibles al tiempo de sellado al finalizar la operación (tiempo 0), pero como la calidad de los anodizados una vez sellados, bien o mal sellados, se incrementa continuamente con el envejecimiento, los resultados de tales ensayos tienden a confundirse con el paso del tiempo, de manera que su utilidad, apreciadísima en la práctica, queda limitada a su utilización en lotes de producción recién obtenidos, pero no proporciona información valiosa sobre los cambios que siguen produciéndose después en los anodizados, durante prolongadísimos periodos de tiempo.

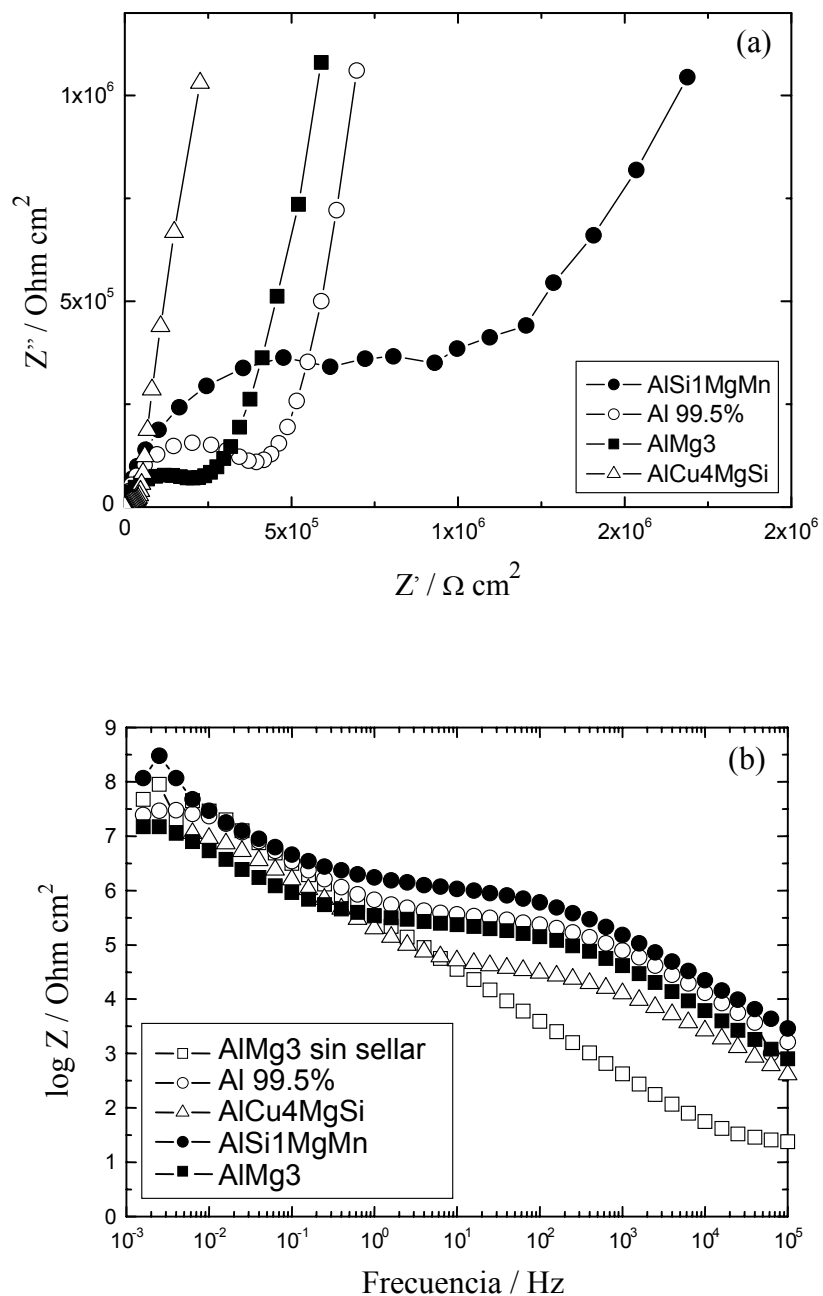


**Figura 99.** Evolución con el paso del tiempo de los resultados de los ensayos de la gota de colorante, admitancia a 1 kHz y disolución ácida para óxidos anódicos formados en baños de ácido sulfúrico (se incorporan resultados de 20 años de envejecimiento disponibles de proyectos antiguos iniciados por el Dr. Lizarbe).

#### *4.2.4.2. Anodizados de diferentes aleaciones de aluminio*

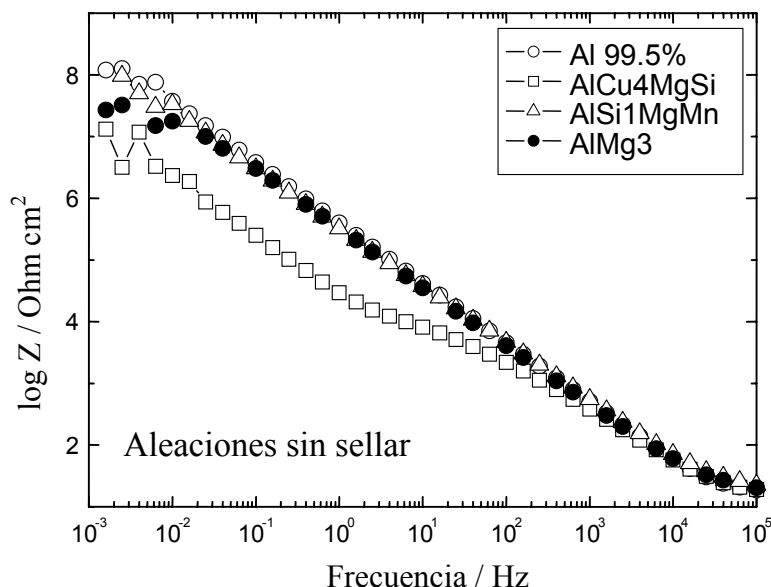
En la figura 100 se muestran los diagramas de impedancia de las 4 aleaciones de aluminio ensayadas inmediatamente después del sellado. Las  $R_t$  deducibles de los diagramas de Nyquist (figura 100a), que se corresponden con las resistencias de la capa porosa  $R_p$ , muestran un valor máximo para el AlSi1MgMn, seguido del correspondiente al Al 99.5%, algo menor para el caso del AlMg3, quizás como consecuencia de la mayor porosidad del óxido (Tabla 8), y muy inferior para el AlCu4MgSi, hasta el punto de que para apreciar su  $R_p$  se tendría que realizar una nueva representación en una escala 10 veces menor. Este inconveniente se subsana con los diagramas de Bode, debido a su escala logarítmica (figura 100b). Los tramos cuasi horizontales, definidos por el control resistivo debido a los valores de  $R_p$ , evidencian que la resistencia de transferencia del AlCu4MgSi es un orden de magnitud inferior que las correspondientes a las otras aleaciones. Estos resultados pueden ser efecto de la mayor porosidad de las capas anódicas desarrolladas sobre el AlCu4MgSi, y explicar la eficacia mucho menor en el proceso de anodización (parámetro  $R$  de la Tabla 8), o bien ser consecuencia de ella. El contraste con la curva correspondiente a un anodizado sin sellar permite apreciar enormes diferencias con respecto a los diagramas típicos de los óxidos sellados.

La figura 101, que ofrece las respuestas de los anodizados sin sellar recién obtenidos, evidencia comportamientos prácticamente idénticos en todos los materiales si se exceptúa el AlCu4MgSi. El control capacitivo atribuible a la capa barrera se extiende por todo el campo de frecuencias, sin diferencias significativas entre los resultados del Al 99.5%, el AlSi1MgMn y el AlMg3. El diagrama del AlCu4MgSi es, en cambio, sustancialmente diferente, con valores de  $Z$  un orden de magnitud menores en las frecuencias medias y bajas y coincidentes a frecuencias altas. El control sigue siendo capacitivo, pero se pasa de valores de la capacidad en torno a  $1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  a valores unas 10 veces superiores, característicos de películas pasivantes, mucho más delgadas que las capas barrera.



**Figura 100.-** Diagramas de impedancia (Nyquist y Bode) de las capas anódicas de espesor intermedio recién obtenidas y selladas. Con fines comparativos se incluye el diagrama correspondiente a la aleación AlMg3 sin sellar.

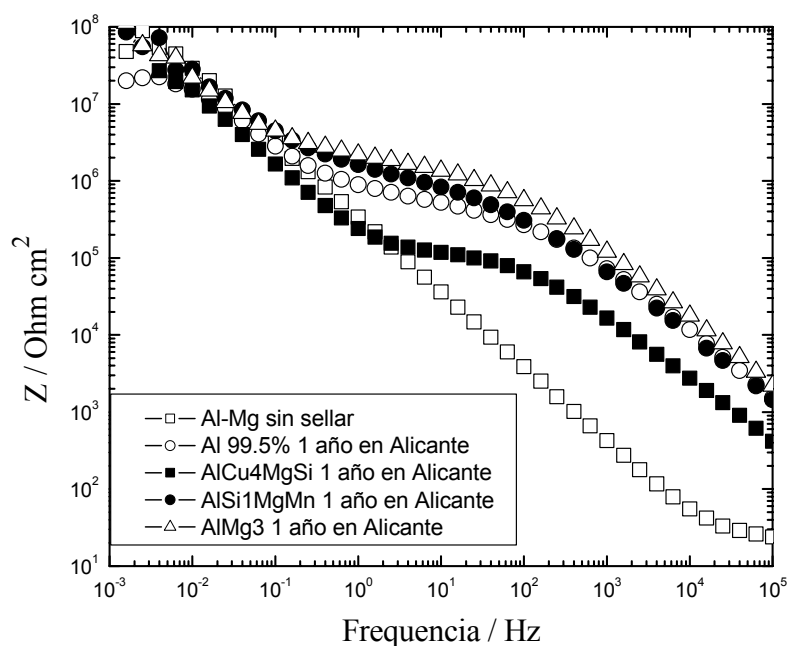




**Figura 101.-** Diagramas de Bode de las capas anódicas sin sellar, de espesor intermedio, formadas sobre las 4 aleaciones ensayadas.

En la figura 102 se reproducen los diagramas de impedancia de las 4 aleaciones selladas al término de un año de exposición en la estación de ensayos atmosféricos de Alicante. En todos los casos se produce un perfeccionamiento de las películas anódicas, reflejado en un aumento de los valores de la resistencia de la capa porosa  $R_p$ . Si se exceptúa nuevamente la aleación AlCu4MgSi, las otras 3 aleaciones muestran comportamientos similares. En la aleación AlCu4MgSi tiene lugar, también, un incremento apreciable de  $R_p$ , que sigue siendo, sin embargo, muy inferior a las  $R_p$  del Al 99.5%, AlSi1MgMn y AlMg3.

Este perfeccionamiento progresivo de las capas anódicas con el envejecimiento puede comprobarse al comparar los valores de  $R_p$ ,  $C_p$  y  $C_b$  correspondientes a los anodizados sellados recién obtenidos y al término de 1 año de exposición a la atmósfera, que se reúnen en las Tablas 9 y 10, respectivamente. Los valores de los distintos parámetros se calculan a partir de los diagramas de impedancia por los procedimientos esquematizados en la figura 16 si bien  $R_p$  se estima por el valor de  $Z$  correspondiente al ángulo mínimo de desfase  $\theta_{\min}$  (figura 16), y por el diámetro de los semicírculos que se definen en el diagrama de Nyquist (figura 100).



**Figura 102.-** Diagramas de Bode de las capas anódicas selladas, de espesor intermedio, formadas sobre las 4 aleaciones ensayadas, al término de un año de exposición a la atmósfera de Alicante. Se incluye, con fines comparativos, el diagrama típico de un anodizado sin sellar.

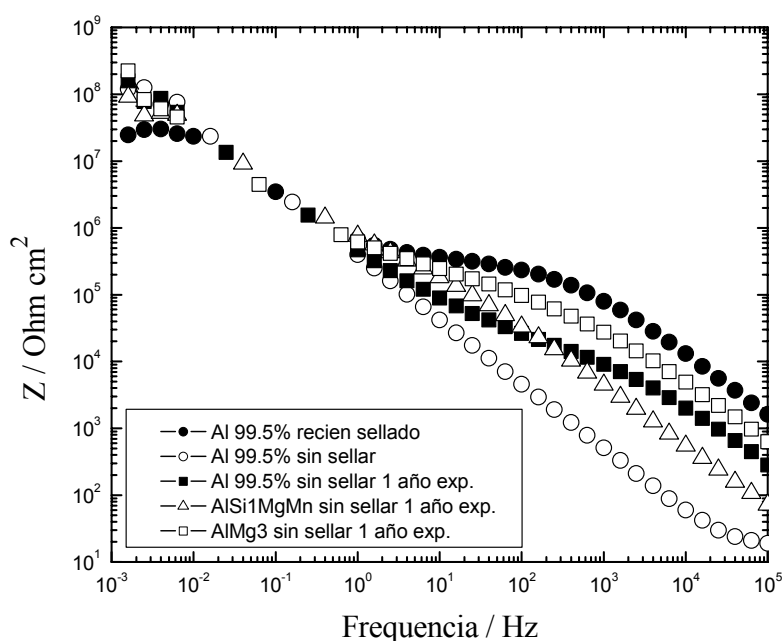
**Tabla 9.-** Datos para las aleaciones recién selladas (tiempo de exposición 0 meses)

Aleación	$\theta_{\min}$ (°)	$R_p(\theta_{\min})$ $k\Omega\text{cm}^{-2}$	$C_b$ $\mu\text{F}$	$C_p$ $\text{nF}$	$R_p$ (diám.) $k\Omega\text{cm}^{-2}$
Al 99.5	-15,1	432	1,04	8	420
AlSi1MgMn	-20,1	1280	0,42	3,2	960
AlMg3	-29,1	251	1,8	10,2	208
AlCu4MgSi	-24,6	37	0,96	71	38

**Tabla 10.-** Datos para las aleaciones expuestas 12 meses en la estación de ensayos naturales de Madrid.

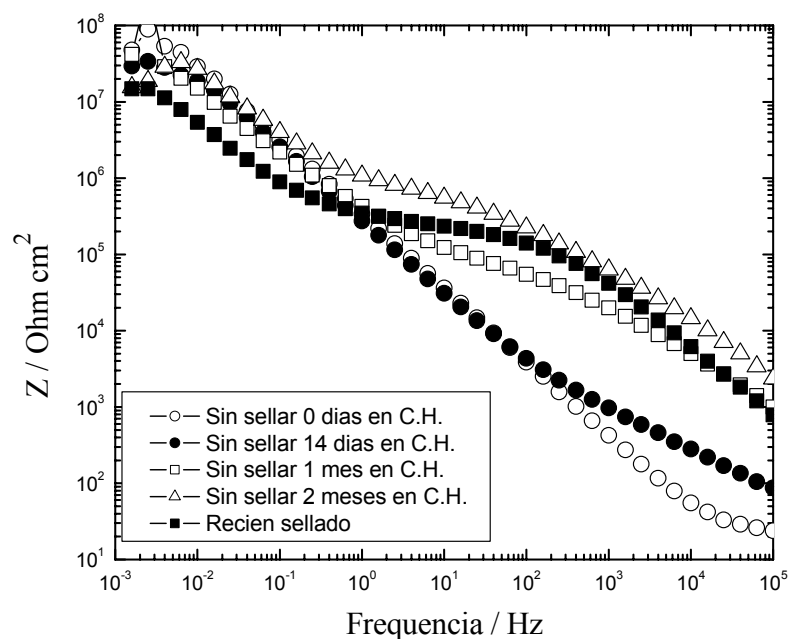
Aleación	$\theta_{\min}$ (°)	$R_p(\theta_{\min})$ $k\Omega\text{cm}^{-2}$	$C_b$ $\mu\text{F}$	$C_p$ $\text{nF}$	$R_p$ (diám.) $k\Omega\text{cm}^{-2}$
Al 99.5	-21,5	2206	0,24	3,3	1760
AlSi1MgMn	-28,2	3530	0,48	5,6	3130
AlMg3	-19,1	890	1,80	12,5	860
AlCu4MgSi	-22,2	118	0,91	59	128

Los anodizados sin sellar expuestos a la atmósfera manifiestan la capacidad de autosellado que se había determinado en investigaciones anteriores con los recubrimientos desarrollados sobre el aluminio de pureza comercial (aleación Al 99.5%) [67, 69]. La figura 103 muestra que, al término de un año de exposición en la atmósfera de Alicante, se obtienen diagramas de impedancia intermedios entre óxidos sin sellar y correctamente sellados. Muy probablemente el grado de autosellado no ha progresado más debido al carácter extremadamente seco en España del periodo de exposición (Junio de 2004 a Junio de 2005).



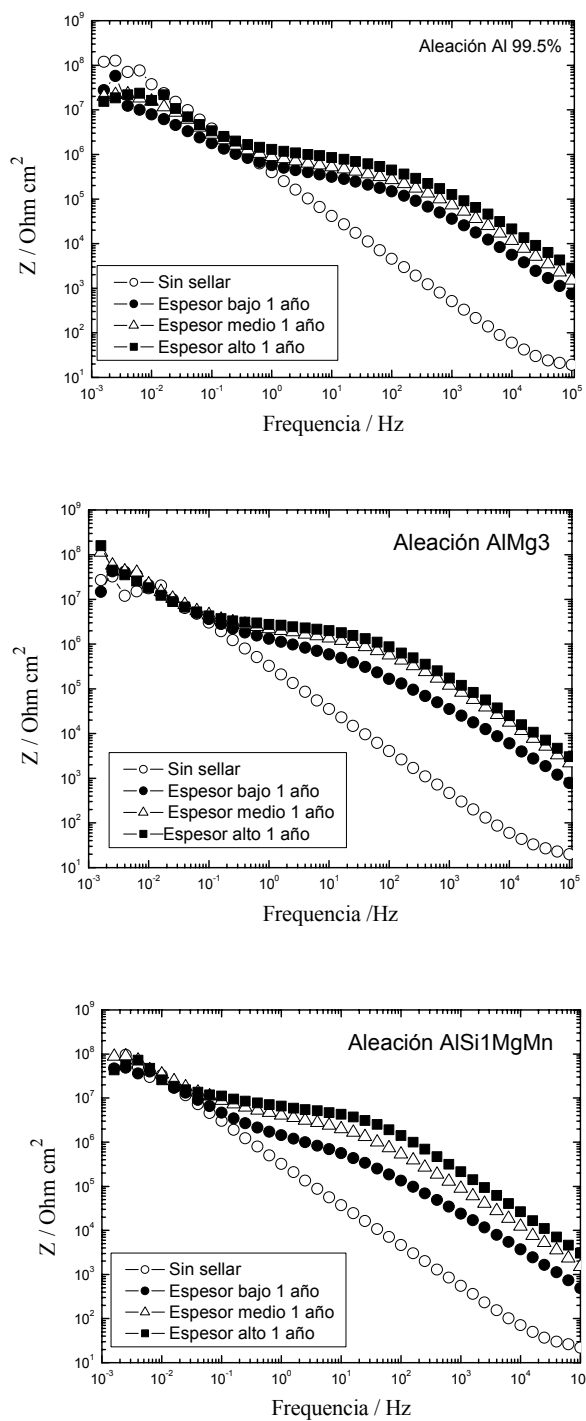
**Figura 103.-** Debido a un lento proceso de autosellado los anodizados sin sellar expuestos 12 meses en la estación de ensayos atmosféricos de Alicante muestran diagramas de impedancia intermedios entre los típicos de un anodizado sin sellar y otro correctamente sellado.

En ambientes húmedos el autosellado es capaz de producir calidades de sellado que superan las exigencias industriales en periodos de tiempo mucho más cortos, de dos meses, aproximadamente [100]. La figura 104 demuestra la verificación del proceso acabado de describir en el caso de la aleación AlMg3 expuesta durante 2 meses en cámara húmeda, siendo representativa del comportamiento del Al 99.5 y de la aleación AlSi1MgMn.



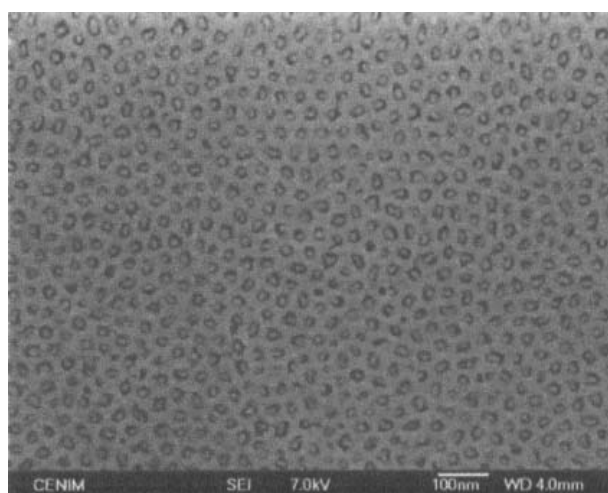
**Figura 104.-** Evolución rápida del proceso de autosellado en el caso de la aleación AlMg3 expuesta durante 2 meses en cámara húmeda. Al final del periodo el diagrama de impedancia es característico de los anodizados sellados.

Las figuras 105a, 105b y 105c, que reproducen los diagramas de impedancia para las tres aleaciones que desarrollan anodizados de buena calidad, ponen de manifiesto respuestas similares, cualitativa y cuantitativamente hablando, para los recubrimientos de espesores bajo, medio y alto, en todos los casos. Para las frecuencias elevadas se obtienen tramos de control capacitivo paralelos que, por extrapolación a la frecuencia angular  $\omega = 1$ , suministran capacidades de la capa porosa ( $C_p$ ) inversamente proporcionales al espesor, prácticamente iguales en las 3 aleaciones.

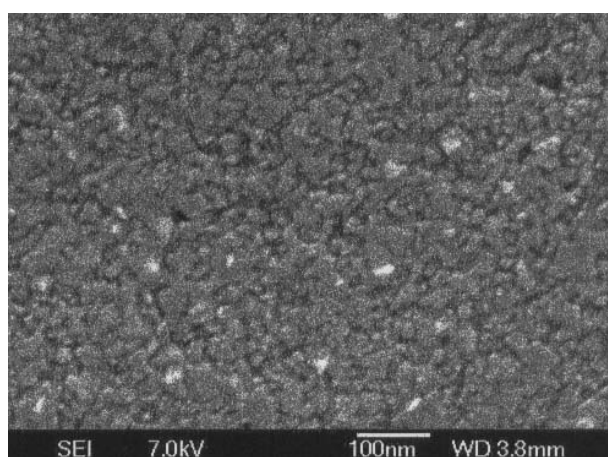


**Figura 105.-** Comparación de los diagramas de impedancia, para los 3 espesores de anodizado ensayados, de las muestras de Al 99.5, AlMg3 y AlSi1MgMn expuestas durante 1 año en la atmósfera de Madrid.

Con el microscopio electrónico de barrido se efectuaron observaciones de secciones paralelas al plano de la superficie de las capas anódicas formadas en las distintas aleaciones. Los resultados son muy similares para el Al 99.5, el AlMg3 y el AlSi1MgMn, poniendo de manifiesto una red de poros que sigue la consabida distribución hexagonal, como se refleja en la figura 106a para un anodizado sellado formado sobre el Al 99.5. El intento de anodizar la aleación AlCu4MgSi se traduce en la formación de capas de óxido en las que es imposible reconocer una estructura porosa regular, como puede comprobarse en la figura 106b. El aspecto semeja un aglomerado terroso con numerosos surcos e irregularidades.



a



b

**Figura 106.-** Micrografías de SEM de capas anódicas selladas formadas sobre el Al 99.5 (a) y sobre la aleación AlCu4MgSi (b).

#### **4.2.4.3. Exposición atmosférica de los anodizados desarrollados sobre las diferentes aleaciones de Al.**

Puesto que los anodizados se exponen preferentemente a distintos tipos de atmósferas, los desarrollados sobre las 4 aleaciones consideradas en una parte de la presente investigación (apartado 3.1.1.) se expusieron, junto con probetas desnudas de los mismos materiales, en dos estaciones atmosféricas de agresividades muy diferentes, situadas en Alicante a 100 m de la línea de playa y en la azotea del CENIM en Madrid. En la Tabla 11 se resume la sintomatología visual de corrosión al término del mayor periodo de exposición considerado hasta el momento, de 2 años. Mientras que las probetas desnudas sólo muestran tenues manchas en la estación de Madrid (el típico moteado), las expuestas en Alicante están afectadas por numerosas picaduras, si bien de muy escasa profundidad, de manera que las características mecánicas permanecen prácticamente inalteradas, aunque la apariencia se deteriora apreciablemente (figura 107). El anodizado, sin sellar o sellado, evita cualquier síntoma visual de deterioro en los espesores medio y alto, e incluso en el espesor mínimo considerado en la atmósfera de Madrid (figura 108). Tan solo se aprecian picaduras en el caso de la aleación AlSi1MgMn para el mínimo espesor de anodizado, en el borde en el caso de las probetas selladas y también en el interior de las probetas en los anodizados sin sellar. De la aleación AlCu4MgSi sólo se expusieron algunas probetas aisladas, dada la deficiente calidad de los anodizados desarrollados sobre ella, y no se incluyen los datos en la Tabla 11.

Tabla 11.- Síntomas de corrosión en probetas de aluminio desnudo y anodizado, sin sellar y sellado, apreciados visualmente, para un periodo de exposición de 24 meses en las estaciones de ensayos naturales de Alicante y Madrid.

Ensayos naturales de Alicante y Madrid.							
TIPO DE ALEACION	Al desnudo	Al anodizado y sellado			Al anodizado sin sellar		
		7 μm	17 μm	28 μm	7 μm	17 μm	28 μm
Probetas expuestas durante 24 meses en la estación de Alicante							
Al 99.5%	●	○	○	○	○	○	○
AlSi1MgMn	●	★	○	○	●	○	○
AlMg3	●	○	○	○	○	○	○
Probetas expuestas durante 24 meses en la estación de Madrid							
Al 99.5%	◐	○	○	○	○	○	○
AlSi1MgMn	◐	○	○	○	○	○	○
AlMg3	◐	○	○	○	○	○	○

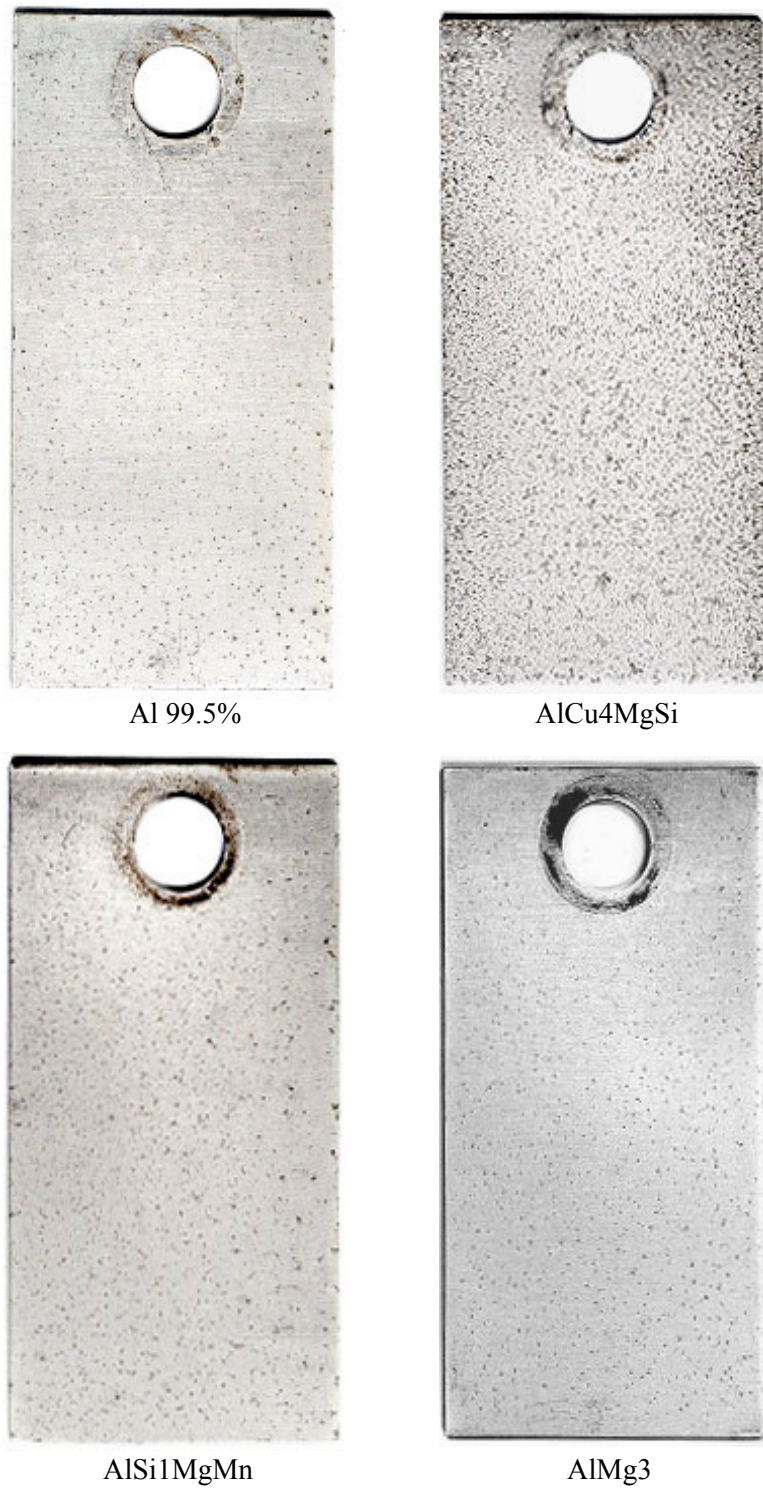
○ Sin signos de ataque local

● Picaduras generalizadas

● Algunas picaduras aisladas

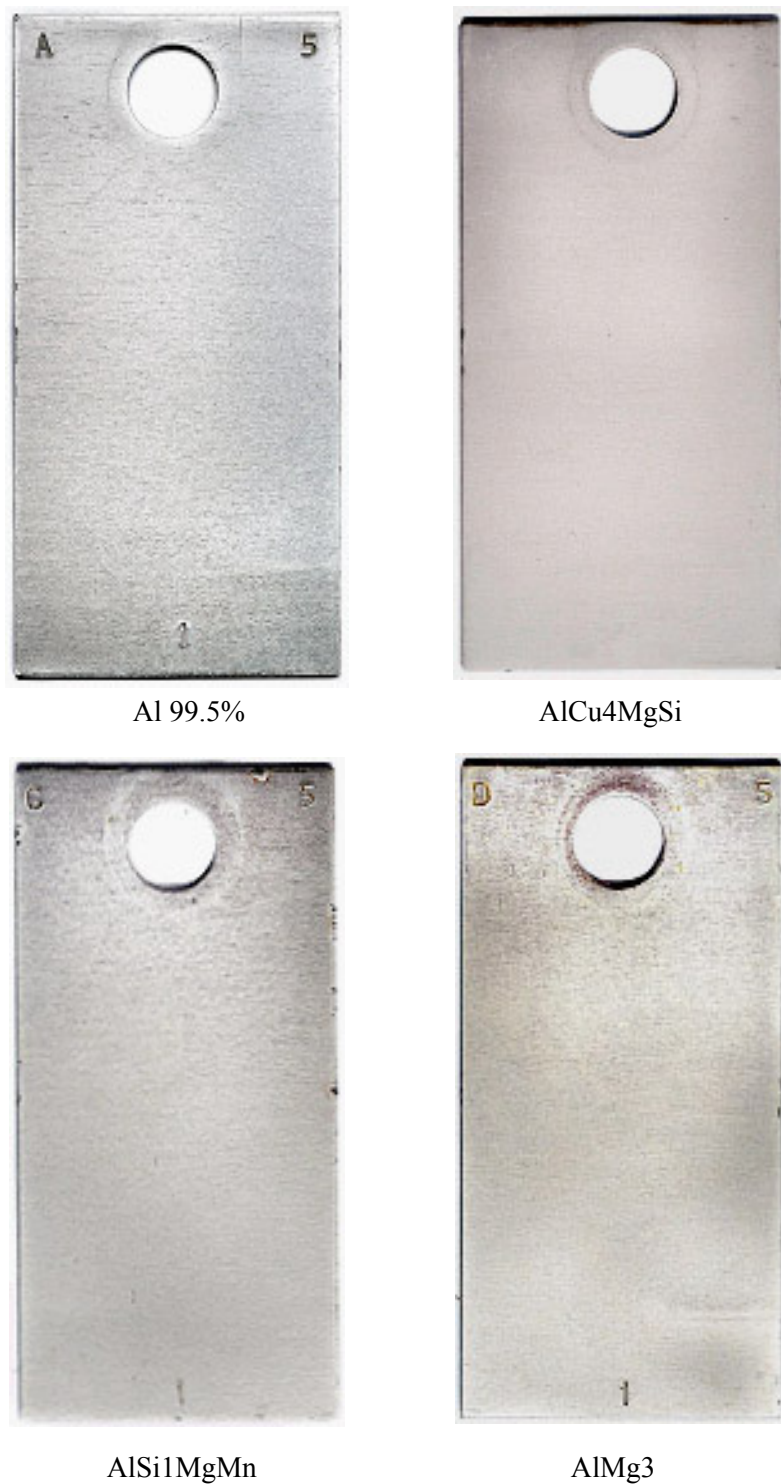
◐ Moteado en el haz de las probetas

★ Picaduras exclusivamente en los bordes



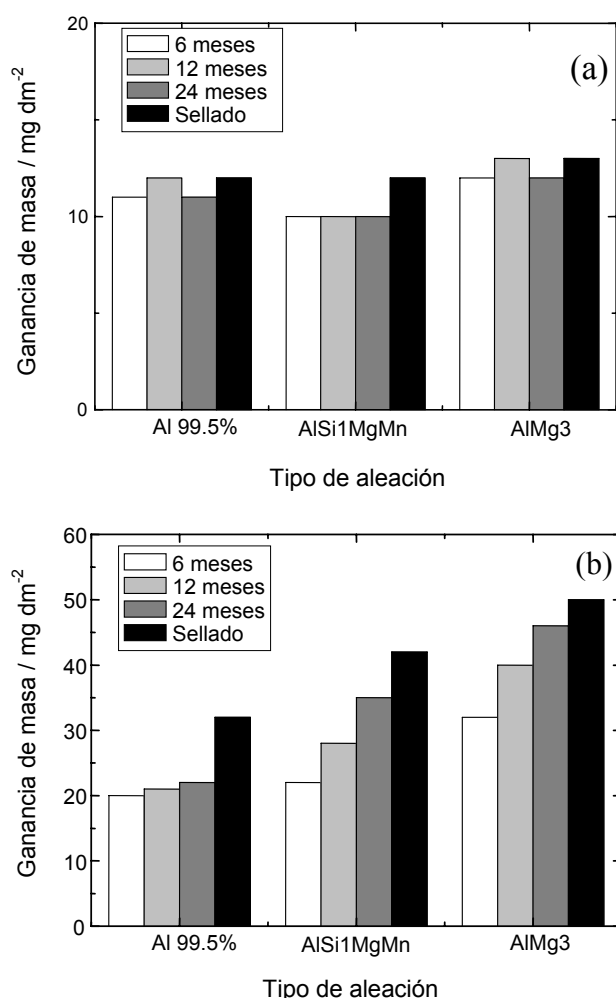
**Figura 107.-** Fotografía del envés de las probetas de aluminio desnudo de las 4 aleaciones expuestas 2 años en la estación de Alicante. Se aprecian numerosas manchas y picaduras en todas las aleaciones, sobre todo en la de AlCu4SiMg.





**Figura 108.-** Fotografía de las probetas de las 4 aleaciones de aluminio, anodizadas con el menor espesor y selladas, expuestas 2 años en la estación de Alicante. La transparencia del recubrimiento anódico permite apreciar el aspecto del sustrato metálico, pero no se detectan signos visibles de deterioro.

Los datos gravimétricos revelan que la humedad captada por los anodizados sin sellar de menor espesor satura sus poros, autosellándose en toda su profundidad en cualquiera de las aleaciones consideradas (figura 109a). En cambio, en los espesores intermedio y alto se detecta un llenado progresivo de los poros con el tiempo de exposición, sin que lleguen a rellenarse totalmente, pues al término de los dos años de exposición no llegan a alcanzar la ganancia de masa que registran los anodizados sellados, como puede apreciarse en la figura 109b en el caso de los espesores intermedios.



**Figura 109.-** Ganancias de masa comprobadas en el transcurso de la exposición a la atmósfera de Alicante de los anodizados sin sellar de espesor bajo (a) y medio (b) desarrollados sobre las distintas aleaciones consideradas.

Aunque los periodos de exposición sean muy cortos para materiales de durabilidad elevadísima, quiere destacarse que, a semejanza de lo que sucede en el caso del Al 99.5% anodizado, las respuestas son prácticamente equivalentes (Tabla 11 y figura 109) en el caso de los anodizados que protegen el AlSi1MgMn y el AlMg3.



---

## 5. Discusión

---



## **5. DISCUSIÓN**

### **5.1. Caracterización microscópica**

#### ***5.1.1. Recubrimientos de anodizado obtenidos en soluciones de ácido oxálico y de sulfúrico, y sellados en agua a ebullición***

En general se considera que la estructura de los recubrimientos porosos obtenidos por oxidación anódica del aluminio está definida por el diámetro de los poros, el tamaño de las celdas, el número de poros o de celdas por unidad de área, y el espesor de la capa barrera.

La caracterización de dicha estructura y su relación con las condiciones en las que se realiza el proceso de anodizado, es de especial interés en la obtención de recubrimientos anódicos para distintas aplicaciones específicas. Cuando interesa mejorar la resistencia a la corrosión y a la abrasión, los parámetros estructurales que definen el comportamiento de estos recubrimientos en servicio son los cuatro indicados anteriormente, el tamaño de los poros y de las celdas, el número de poros por unidad de área y el espesor de la capa barrera.

Las técnicas de examen utilizadas en este trabajo permiten definir los parámetros estructurales anteriormente indicados, en particular en el caso de los recubrimientos obtenidos en ácido oxálico (figuras 18 a 22 y 25 a 28). En los recubrimientos obtenidos en medio sulfúrico, la insuficiente resolución del MEB o las condiciones en las que se prepararon las probetas para examen no han permitido determinar el espesor de la capa barrera y el número de celdas en la interfase recubrimiento de óxido – metal base. Sin embargo, debe considerarse que esta última característica estructural, el número de celdas o de poros por unidad de área y el tamaño medio de las celdas puede estimarse a partir de las figuras obtenidas por otras secciones de observación (figuras 41, 43 y 45).

En el examen en MET de las probetas extraídas de los recubrimientos de óxido, las capas anódicas sin sellar se muestran muy estables bajo el haz de electrones, tanto las obtenidas en ácido oxálico (figuras 18 y 19), como en ácido sulfúrico (figuras 36 y 37), no apreciándose una clara distinción entre las distintas regiones de las celdas.

La incorporación de agua en el proceso de sellado aumenta enormemente la reactividad de las capas anódicas por efecto de la irradiación en el MET, como puede apreciarse en el examen de las micrografías de las figuras 20 y 38, de los productos anodizados en ácido oxálico y en medio sulfúrico respectivamente. La mayor velocidad de cambio de la estructura de los recubrimientos obtenidos en medio sulfúrico debe atribuirse a la mayor contaminación con aniones ácidos del electrolito, que de acuerdo con lo propuesto por Thompson y col [36] crece en el orden:

ácido crómico < ácido oxálico < ácido fosfórico < ácido sulfúrico

y sugieren que estos cambios están asociados, muy probablemente, con los procesos de secado, sinterización o aglomeración y cristalización que ocurren en el proceso de sellado hidrotérmico.

Sin embargo, dichas transformaciones solo se producen en presencia de agua en el recubrimiento, pues en su ausencia no se manifiestan transformaciones de consideración por efecto del haz de electrones (figuras 18 y 19, y 36 y 37 respectivamente).

Los recubrimientos sin sellar ensayados en este trabajo, independientemente de que se hayan obtenido en soluciones de ácido oxálico o de ácido sulfúrico, solo ceden un 0,3% en masa, sometidos a calentamiento de 200°C 24 horas, suficiente para eliminar el agua no combinada retenida en los recubrimientos de anodizado recién obtenidos sin sellar.

Todo ello sugiere que el agua incorporada en el tratamiento de sellado, aparte de evaporarse parcialmente por efecto del haz de electrones, participa en las reacciones de hidratación que ocurren en el material de las paredes de las celdas de alúmina relativamente anhidra, como lo demuestra la progresiva homogeneización que se produce por efecto del haz de electrones (figuras 20, y 38).

En las bandas límite de las celdas de óxido obtenidas en el anodizado con ácido oxálico no se manifiestan cambios estructurales por efecto de la irradiación con el haz de electrones del MET (figura 20), lo que parece confirmar el hecho de que están constituidas por alúmina prácticamente pura, de acuerdo con lo indicado por otros

investigadores [22, 36, 39, 40-42]. Probablemente dichas bandas límite tengan muchos menos defectos reticulares que el material de la pared de las celdas y, por supuesto, que el relleno de los poros, de manera que tampoco deben tener agua retenida, y por ello son más estables a los efectos térmicos inducidos por el haz de electrones del microscopio electrónico de transmisión.

El examen en MEB de la estructura de los recubrimientos anódicos sellados y sin sellar en secciones perpendiculares, obtenidas por fractura a tracción de la capa de óxido, revela los cambios morfológicos característicos que se producen en el tratamiento de sellado hidrotérmico [72, 127-134, 142], similares en los recubrimientos obtenidos en solución de ácido oxálico y en medio sulfúrico. Dichos cambios corresponden a:

- la transformación del material de las paredes de los poros en las regiones más internas del recubrimiento y en la base de los poros en contacto con la capa barrera, que produce un contorno irregular por formación de depresiones de penetración irregular en el material de las paredes de celda, atribuible a los fenómenos de disolución del óxido anódico que ocurren durante el proceso de sellado hidrotérmico, para su posterior precipitación en forma de partículas sólidas de óxido hidratado, que rellenan los poros en toda su extensión (figuras 29-32 y 51-53),
- la formación de una capa continua de óxido de morfología acicular o laminar que produce la completa obturación de los poros del recubrimiento en la superficie exterior del recubrimiento, obtenida por la rápida reacción, a temperatura elevada, del agua de tratamiento con el material de la superficie exterior de la capa de óxido, y que de acuerdo con las experiencias de Baker y col [44] debe corresponder a pseudobohemita (figuras 30 y 53),
- formación de una capa intermedia entre las dos anteriores, aparentemente formada a partir de la capa porosa del recubrimiento por reacción con el agua de tratamiento, continua, densa, de textura y espesor uniformes, que destruye la morfología porosa del recubrimiento, produce la completa obturación de los poros en la superficie exterior, y debe corresponder también a pseudobohemita [44] (figuras 30 y 53).



El examen en MEB de las secciones paralelas al plano de superficie pone claramente de manifiesto el producto de relleno de los poros, y confirma los fenómenos de disolución / precipitación que ocurren en la primera etapa de sellado hidrotérmico en razón del incremento del diámetro de los poros en los productos sellados. Dicho examen también permite el estudio de la variación u homogeneidad del diámetro de los poros en función del espesor del recubrimiento, y pone de relieve el grado de penetración de los efectos del proceso de sellado en la capa porosa de la capa anódica (figuras 21-24 y 41-46).

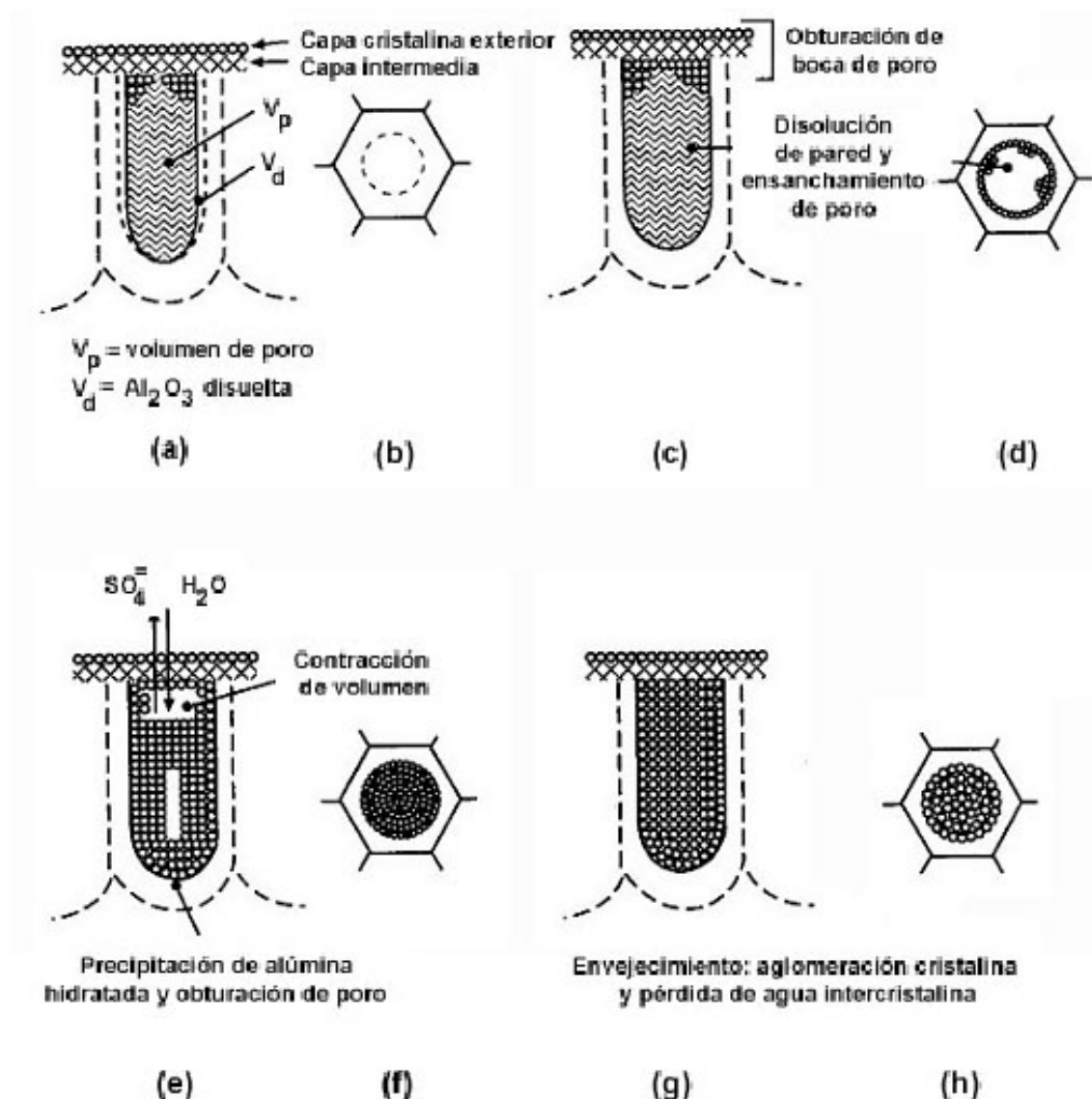
En resumen, el conjunto de figuras obtenidas en los anodizados preparados en solución de ácido oxálico (figuras 18-35) y de sulfúrico (figuras 36-53) permiten apreciar “visualmente” muchos aspectos de las múltiples etapas del complejo mecanismo del sellado, que otras técnicas demuestran indirectamente, como se tratará de demostrar más adelante.

### *5.1.1.1. Visualización por SEM y TEM de las distintas etapas del mecanismo de sellado*

El proceso de sellado de las películas anódicas es muy complejo [90, 122, 128, 129], estando constituido por sucesivas etapas:

- I. Llenado de los poros con la solución de sellado, obturación de la boca de los mismos y formación de la capa superficial de cristales aciculares de pseudobohemita y de la capa compacta intermedia (figuras 110a y 110b),
- II. Disolución de la pared y ensanchamiento de los poros (figuras 110c y 110d);
- III. Saturación de la solución con hidratos de alúmina y precipitación de la alúmina hidratada, obturando progresivamente toda la longitud de los poros (figuras 110e y 110f); y finalmente,
- IV. Aglomeración y crecimiento de los cristales de alúmina hidratada durante el envejecimiento (figuras 110g y 110h).

Sólo la primera etapa finaliza durante la inmersión en agua a ebullición característica del SHT, las otras etapas se completan durante la exposición atmosférica, más o menos rápidamente según las condiciones ambientales.



**Figura 110.-** Mecanismo de sellado: a) y b) Llenado de los poros con la solución de sellado, obturación de la boca de los poros y formación de las capas acicular e intermedia. c) y d) Disolución de la pared de los poros y ensanchamiento de los mismos. e) y f) Saturación del gel de hidróxido, precipitación con contracción de volumen y obturación de los poros en toda su longitud por difusión de agua a través del tapón que los obtura y repetición de las c) - f). g) y h) Aglomeración, reducción de la energía superficial y gran aumento de  $R_p$  [122].

### *5.1.1.1a. Obturación de la boca de los poros y formación de las subcapas acicular e intermedia*

Durante la inmersión en agua desionizada a ebullición, en el SHT tradicional, se produce el llenado de los poros con agua, prácticamente un llenado total cuando se sobrepasan 2 min de inmersión por  $\mu\text{m}$  de espesor, pues se llega a una estabilización de la masa. De acuerdo con Wefers [129] y los investigadores del UMIST [40, 128, 130, 136], en este periodo de tiempo comienza la disolución de la alúmina anhidra de la superficie del recubrimiento y de la pared de los poros, dando lugar a la capa superficial de cristales aciculares de bohemita o pseudobohmita, como se aprecia en las figuras 30 y 53 para los anodizados en oxálico y sulfúrico, respectivamente. Inmediatamente debajo de la capa acicular se desarrolla una subcapa compacta y continua, en la que resulta imposible reconocer la estructura en bandas típica de la capa porosa, la denominada capa intermedia, que obtura la boca de los poros. En las figuras 30 y 53 puede estimarse un espesor aproximado de 200 nm hasta que reaparece la típica estructura tubular de la capa porosa, si bien el espesor, que sólo alcanza fracciones de  $\mu\text{m}$ , crece con el tiempo de sellado. Por debajo de la capa intermedia el poro queda ocupado por un gel de hidróxido de aluminio (esquemas de las figuras 110a y 110b).

Las capas acicular e intermedia no se detectan en los anodizados sin sellar (figuras 27, 47 y 48), ni en los lentos autosellados que se van produciendo en éstos cuando se exponen en ambientes húmedos [90, 122], ni después de un sellado en frío (figuras 62 y 64). Por consiguiente, se forman durante la inmersión a la temperatura de ebullición. Es más, su formación debe iniciarse rápidamente, ya que con tiempos cortos de sellado se logra superar el ensayo de la gota de colorante, por pérdida del poder absorbente al obturarse la boca de los poros, incluso antes de que la estabilización de la masa indique el llenado de los mismos con la solución de sellado [90, 122].

### *5.1.1.1b. Disolución de la pared de alúmina y ensanchamiento de los poros*

La MEB permite apreciar, en los anodizados sin sellar, la estructura tubular típica de la capa porosa, con los parámetros estructurales prácticamente inalterados desde la superficie externa hasta la capa barrera, y el poro abierto en toda su longitud, sin las subcapas acicular e intermedia (figuras 25-28 y 47-50).

Las micrografías de secciones paralelas a la superficie de los anodizados sin sellar, tomadas a distintas profundidades, confirman la estabilidad dimensional de los poros, así como la típica disposición hexagonal de los mismos (figura 3). Estabilidad dimensional y disposición hexagonal que se mantienen después del sellado, con la diferencia esencial de que el diámetro medio de los poros ha pasado, en el caso de los anodizados obtenidos en baño de oxálico, de 37 nm (figura 22) a 50 nm aproximadamente (figuras 23, 24); mientras que para los recubrimientos formados en sulfúrico se determinan diámetros de 13-15 nm antes del sellado (figuras 41, 43 y 45) y de 22-24 nm después del sellado (figuras 42, 44 y 46). Los resultados demuestran que ha tenido lugar una disolución parcial de la pared de los poros, con un significativo aumento de su diámetro, del orden del 50-60% (esquemas de las figuras 110c y 110d).

Aunque esta etapa se inicie durante la inmersión en el agua desionizada a ebullición, debe desarrollarse esencialmente después del sellado industrial, puesto que la resistencia de la capa porosa ( $R_p$ ), determinada a partir de diagramas de impedancia, pasa por un mínimo transcurridos varios días después de terminado el proceso de sellado, mínimo atribuible a la ampliación del diámetro del poro [90, 122].

#### *5.1.1.1c. Saturación de la solución, precipitación de la alúmina hidratada y obturación de los poros en toda su longitud*

El tiempo del SHT es demasiado corto para que el gel que rellena el interior de los poros se sature a causa de la disolución progresiva de las paredes y precipite en forma de bayerita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), un trihidrato estable a temperatura ambiente, obturando los poros en toda su longitud (figuras 23, 24, 30-32, 42, 44, 46 y 51-53). Considerando las densidades respectivas de la alúmina anhidra, de la bayerita y de la solución de sellado, debe producirse una ampliación del diámetro del poro en torno al 50%, tal como se comprueba en las figuras 22 y 23 (baño de oxálico), o 41 y 42 (baño de sulfúrico), por ejemplo. Así mismo, en la precipitación tiene lugar una contracción significativa del volumen, que deja un hueco que se llena luego durante la exposición en ambientes húmedos, por difusión de agua a través del tapón que obtura la boca de los poros (esquema de la figura 110e).

En la fracción de poro que queda vacía, por efecto de la contracción de volumen, se repiten las etapas de disolución-precipitación. Esto explica que, durante el primer año de exposición a la atmósfera de los anodizados sellados, aumente su masa en una cantidad perfectamente atribuible al relleno de dichos huecos, prácticamente proporcional al espesor de los recubrimientos [93]. Con tiempo suficientemente largo, la formación de precipitados de bayerita termina obturando toda la longitud de los poros (figuras 29, 31, 51 y 52).

### ***5.1.1.1d. Envejecimiento de los anodizados***

Las características de los anodizados siguen evolucionando, tanto en los óxidos sellados como en los sin sellar expuestos a la atmósfera, durante prolongadísimos periodos de tiempo, mejorando continuamente la calidad de los recubrimientos, que se estima aumenta con la resistencia de la capa porosa [60, 63, 67, 90]. Las reacciones de hidratación continúan, si bien lentamente, después del SHT. Durante el envejecimiento desaparecen los restos intercristalinos de agua, como demuestra el enorme aumento en los valores de  $R_p$  (figuras 93-95 y 98). La sensibilidad de la EIS ante estos cambios es mucho mayor que la de la microscopía electrónica, pues los parámetros estructurales apenas cambian durante el envejecimiento, si bien puede ponerse de manifiesto la transformación de unas variedades de alúmina hidratada en otras más estables, mucho menos susceptibles a las transformaciones que tienen lugar rápidamente en los sellados recientes bajo el efecto del haz de electrones en el TEM (figuras 20 y 38) [67, 90, 128]. Es la etapa que trata de representarse en los esquemas de las figuras 110g y 110h.

### ***5.1.2. Recubrimientos obtenidos en ácido sulfúrico y sellados en frío***

En el estudio del proceso de sellado en frío en los recubrimientos obtenidos por oxidación anódica del aluminio en medio sulfúrico, se considera particularmente interesante las posibilidades que ofrece el MEB, pues como ya se indicó anteriormente su valoración en MET no pudo realizarse debido a la imposibilidad de extraer probetas adecuadas de la capa de óxido anódico por ataque con cloruro de mercurio. En la bibliografía no se ha encontrado información relativa a esta técnica de preparación de probetas en productos sellados en frío para su examen en MET, y las imágenes

presentadas, obtenidas sobre probetas preparadas por corte con ultramicrotomo, son de baja calidad.

La extracción del recubrimiento de óxido anódico por ataque con cloruro de mercurio proporciona fragmentos de capa en forma de pequeñas partículas filiformes no aptas para su manipulación y la preparación de probetas transparentes al haz de electrones para su observación en el MET. Este comportamiento puede ser una consecuencia de las tensiones internas generadas en la efectiva etapa de envejecimiento que se realiza en el proceso de sellado en frío inmediatamente después de la etapa de inmersión en la solución de sellado. Cuando se libera la capa de óxido del sustrato metálico por la acción del cloruro de mercurio, las tensiones internas actuarían sobre la delgada película de óxido provocando su fragmentación en forma de pequeñas partículas. El desarrollo de tensiones en las capas de óxido anódico por efecto del envejecimiento ha sido reportado por otros investigadores [87, 88]. De acuerdo con lo indicado por Spooner [87], las tensiones debidas al envejecimiento pueden ser suficientemente elevadas como para provocar su agrietamiento.

El examen en MEB de las secciones paralelas al plano de superficie en estos recubrimientos proporciona información detallada de los fenómenos de disolución-precipitación con resultado de obturación completa de los poros, que acompañan al proceso de sellado en frío, así como sobre la profundidad de la capa de óxido afectada de forma efectiva.

Los resultados de este trabajo están en concordancia con los obtenidos por otros investigadores [52, 160], y son indicativos de que la reacción de sellado en frío, con obturación completa de los poros, sólo se produce en las capas más externas del recubrimiento. En este trabajo se comprueba que la obturación completa de los poros con un producto sólido obtenido por la reacción del medio de sellado con el material de las paredes de los poros (figuras 54 y 55), de aspecto muy similar al observado en los productos sellados en agua a ebullición (figuras 42, 44 y 46), se produce al menos en una profundidad de 5  $\mu\text{m}$ . Para penetraciones de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  y superiores, no se completa la obturación de los poros (figuras 56 y 57).

Los resultados del microanálisis obtenidos sobre las mismas secciones de observación en MEB (figuras 58-61), donde el fluor que activa el proceso de sellado solo se ha detectado en una profundidad aproximada de 5  $\mu\text{m}$ , y el contenido en níquel disminuye progresivamente con la distancia a la superficie exterior del recubrimiento, de forma que para profundidades del orden de 10  $\mu\text{m}$  y superiores sólo se detecta en muy baja proporción (figuras 60 y 61), soportan los resultados del examen en microscopio electrónico de barrido. Estos mismos resultados son indicativos de que la solución de sellado ha mojado las paredes de los poros en zonas profundas del recubrimiento, al menos hasta una distancia del orden de 15  $\mu\text{m}$ , aunque no se haya producido la obturación completa de los poros.

El examen de secciones perpendiculares al recubrimiento no aportan (probablemente por defecto de resolución en MEB), información detallada sobre las transformaciones que ocurren a lo largo de los poros del recubrimiento en el proceso de sellado en frío. Sin embargo, ponen de relieve que, a diferencia de lo que ocurre en un sellado hidrotérmico convencional, no se genera la capa externa de cristales aciculares ni la denominada capa intermedia (figura 64).

### ***5.1.3. Recubrimientos obtenidos en los ácidos sulfúrico y oxálico, envejecidos en atmósfera de Madrid o autosellados en cámara húmeda***

Las diferencias que se manifiestan en los productos anodizados en solución de ácido sulfúrico expuestos a la acción de la atmósfera de Madrid o en cámara húmeda para tiempos del orden de 3 semanas, respecto de los productos recién anodizados, cuando la observación se realiza en MET, indican de acuerdo con los resultados de los ensayos gravimétricos (figura 97), que estos recubrimientos captan humedad del ambiente para reaccionar con la alúmina anhidra del material de las celdas y forman un producto de relleno en los poros (figuras 66 y 75). Estos productos, que son menos compactos que los obtenidos en un sellado hidrotérmico convencional (figura 38), reaccionan rápidamente con el material de las paredes de las celdas para originar un producto final exento de poros, de evolución continuada con el tiempo de irradiación (figuras 66 y 75). Este comportamiento es indicativo de que los recubrimientos obtenidos en medio

sulfúrico tienen, en este estado, capacidad para transformarse en otros productos más estables y perfeccionar el sellado con el paso del tiempo, como lo pone de manifiesto los resultados de los ensayos de EIE (figura 94).

Cuando el examen se realiza mediante microscopía electrónica de barrido, en secciones paralelas al plano de la superficie, los poros de los recubrimientos autosellados 2-4 semanas en cámara húmeda (figuras 68 a 72) y los expuestos a la atmósfera de Madrid durante tres años (figuras 73 y 74) permanecen vacíos, y en el caso de los autosellados en cámara húmeda se ha comprobado que los poros desarrollan un diámetro ligeramente superior al obtenido en los anodizados sin tratar (figuras 68 a 72). Ello parece indicar que en el autosellado se ha producido la etapa de disolución por reacción del agua incorporada con el material de las paredes de celda, pero no la de precipitación en forma de un producto sólido estable. El producto así formado podría haberse disuelto y arrastrado por el reactivo de ataque químico (ácido hipofosfórico al 10%) utilizado en la preparación de la muestra para examen en MEB, lo que justificaría la diferencia de comportamiento de estos recubrimientos cuando su observación se realiza en MET (figura 75) y en MEB (figuras 73 y 74). En la probeta autosellada en cámara húmeda durante 1 semana, el diámetro medio de los poros es del orden de 14  $\mu\text{m}$  (figura 67), inferior en general al medido en los productos autosellados durante 2-4 semanas (figuras 68 a 71), y muy parecido al del recubrimiento sin autosellar (figura 72), lo que podría atribuirse a que para este tiempo de exposición no se ha iniciado de forma efectiva la disolución del material de las paredes del recubrimiento anódico.

El comportamiento en el envejecimiento por exposición a la atmósfera de Madrid de los productos anodizados en ácido oxálico es muy diferente. En este caso, el examen en MET indica que los poros del recubrimiento se mantienen vacíos después de la exposición a la atmósfera, y las transformaciones que se producen por efecto de la irradiación de electrones del MET, con tendencia a reducir el diámetro primitivo de los poros (figura 35), parecen ocurrir como consecuencia del agua incorporada, también por exposición a la atmósfera, pero en el material de las paredes de celda y no en los poros. En el examen en MEB también se comprueba la ausencia de productos de relleno en los poros de los recubrimientos anodizados en solución de ácido oxálico y expuestos



durante 3 años a la atmósfera de Madrid (figuras 33 y 34). Si bien en este caso y por las razones ya expuestas, también podría ocurrir que la posible formación de un producto de reacción con el material de las celdas se disuelva por acción del reactivo químico utilizado en la preparación de la muestra para su estudio en MEB.

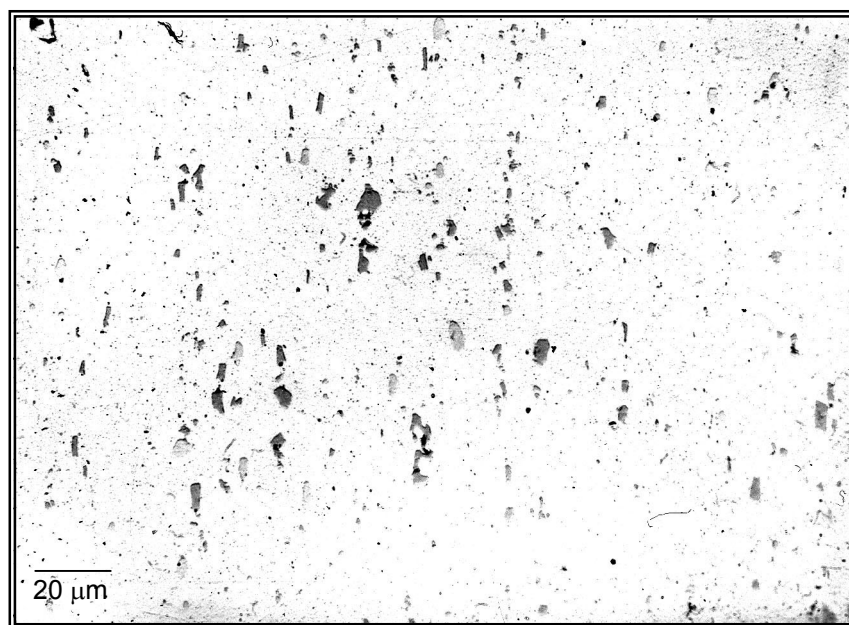
La diferencia de comportamiento frente al envejecimiento de los productos anodizados en los medios sulfúrico y oxálico también queda reflejada en los ensayos gravimétricos (figura 96a) y en los de EIE (figura 95), que se discutirán a continuación.

### ***5.1.4. Recubrimientos obtenidos en baño de ácido sulfúrico sobre 4 aleaciones de aluminio de distinta composición química.***

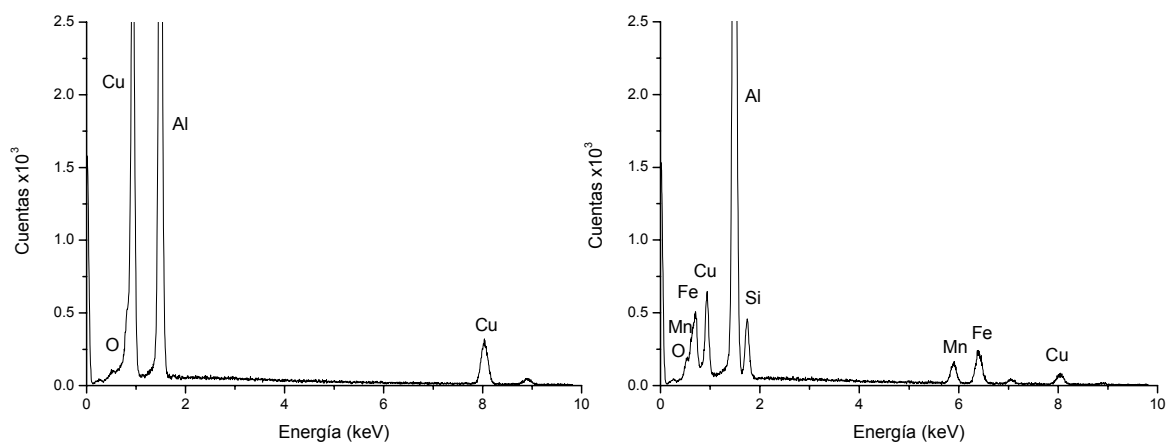
En las aleaciones AlMg3 y AlSi1MgMn la respuesta del examen en microscopio electrónico es similar al de las aleaciones de aluminio 99,5% de pureza nominal en lo que se refiere a la morfología general de las capas anódicas en los estados de anodizado y sellado, y los recubrimientos sellados también manifiestan una elevada reactividad por efecto de la irradiación en el microscopio electrónico de transmisión, como puede apreciarse en el examen de las figuras 78 a 82, lo que permite suponer un comportamiento similar en el proceso de envejecimiento, con resultado de evolución hacia productos más estables que mejoran las características del sellado con el tiempo de exposición a la atmósfera, y también en el proceso de autosellado, como lo pone de manifiesto los resultados de los ensayos de EIE resumidos en las figuras 102 a 105.

Por el contrario, en la aleación AlCu4SiMg no se ha podido resolver la microestructura de la capa de óxido anódico por las razones indicadas en 4.2.1. Este comportamiento puede estar relacionado con la elevada densidad de precipitados del intermetálico CuAl<sub>2</sub> en la matriz de aluminio (figura 111), que durante el proceso de anodizado se oxidan o disuelven mucho más rápidamente que el aluminio, proporcionando recubrimientos de anodizados rugosos, de elevada porosidad e incluso con formación de cavidades internas, que desarrollan deficientes propiedades protectoras, particularmente en lo que se refiere a su resistencia al desgaste mecánico y, en general, las relativas a su compacidad. Esta suposición es consistente con el comportamiento del recubrimiento de anodizado frente al ensayo de dureza, donde se produce el hundimiento de la capa de

óxido por la acción de la carga de ensayo, que informa sobre un producto de baja consistencia debido a la formación de una elevada densidad de defectos internos.



Microestructura de la aleación AlCu4SiMg donde se resuelven los intermetálicos característicos de la aleación:  $\text{CuAl}_2$  y  $(\text{Fe, Mn})_3\text{SiAl}_{12}$



Microanálisis de los intermetálicos en la aleación AlCu4SiMg

**Figura 111.** Microestructura característica de la aleación AlCu4SiMg, y microanálisis de los compuestos

## **5.2. Información derivada de las técnicas complementarias de la microscopía electrónica.**

### ***5.2.1 Gravimetría, ensayos normalizados y EIE de los anodizados con diferentes tipos de sellado.***

#### *5.2.1.1. Sellados en agua a ebullición*

La industria aprecia enormemente las posibilidades de coloración de los anodizados; su dureza, que corrige unos de los escasos defectos de las aleaciones de aluminio; y su inalterabilidad, o resistencia a la corrosión y al deterioro estético. Desde hace decenios se ha aprendido a evaluar tales características mediante ensayos baratos, cómodos y rápidos, tal que pudiesen utilizarse en línea de producción para corregir defectos, habiéndose normalizado los ensayos de la gota de colorante, la admitancia a 1 kHz y la disolución ácida (figura 99).

El sellado obtura los poros en mayor o menor medida y cuanto más perfecto sea, menos capacidad absorbente conservarán los poros y menor será la intensidad de la mancha que dejen las gotas de colorante depositadas un minuto sobre su superficie; menor será, así mismo, la admitancia (conductividad del recubrimiento), que se mide a una frecuencia fija de 1 kHz y, también en unos pocos segundos, si con el progreso del sellado la solución de los poros se transforma en hidratos sólidos que los van obturando; y menor será la pérdida de masa ante una solución ácida de cierto poder agresivo si se han “taponado” los poros en el sellado y solo se ataca la superficie aparente en lugar de la incomparablemente mayor superficie de los poros cuando están abiertos y la solución agresiva puede penetrar en ellos. En este caso, el ensayo, aparte de ser destructivo, requiere ya 15 minutos (todavía aceptable en línea de producción), pero es el ensayo de arbitraje en caso de conflicto.

Como puede apreciarse en la figura 99, obtenida con recubrimientos sellados de 20  $\mu\text{m}$ , los anodizados recién obtenidos (tiempo 0), son muy susceptibles al tiempo de sellado y se superan las exigencias industriales con sellados de 1-2 min /  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, ninguno de los ensayos normalizados son capaces de discernir cualidades entre recubrimientos envejecidos, que terminan por superar todos los requisitos con

independencia del tiempo inicial del sellado, incluso en ausencia total del sellado. Su sensibilidad se agota y la información que pueden suministrar no pasa de un utilísimo ensayo “pasa no pasa”, insuficiente totalmente desde un enfoque científico.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), en cambio, detecta diferencias de 100 a 1, aproximadamente, entre las  $Z$  (impedancias) de los anodizados sin sellar y bien sellados recién obtenidos, lo que garantiza una elevada sensibilidad y capacidad para discernir en todo el rango de calidades de sellado, que proporcionan valores intermedios de  $Z$  (figura 91). Pero la resistencia de la capa porosa,  $R_p$  (la impedancia del tramo cuasi horizontal), sigue aumentando con el paso del tiempo, durante la exposición a los ambientes naturales como la atmósfera, sin importar que se trate de capas obtenidas en soluciones de sulfúrico (figura 92), o de oxálico (figura 93). Y los cambios son nuevamente enormes, la  $R_p$  es, al cabo de 3-5 años casi 100 veces mayor que la de un sellado de calidad industrial recientemente obtenido; y esto lo detecta la EIE (figuras 92 y 93), aunque pase desapercibido para los ensayos normalizados (figura 99).

#### *5.2.1.2. Sellados en frío*

Con respecto al sellado en frío quiere dejarse constancia de que capta la cantidad máxima de solución de sellado establecida por el volumen de los poros, que puede determinarse gravimétricamente; que las características estructurales de los recubrimientos sellados, como se demostró por MEB (figuras 54-57 y 62-64), son idénticas a las de los SHT y que, aunque los parámetros electroquímicos evolucionan mucho más rápidamente que en el SHT, probablemente porque la mayor reactividad de la solución con la alúmina acelere las distintas etapas del proceso de sellado, se tiende a una aproximación progresiva en las respuestas (figura 98), lo que hace sospechar que el estado estacionario final es el mismo para ambos tipos de sellado, siendo de esperar un comportamiento en servicio totalmente equiparable.

El sellado en frío sucede como consecuencia de la precipitación de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  y  $\text{AlF}_3$ , ambos en forma hidratada en los 3-4  $\mu\text{m}$  más externos de las capas anódicas [160]. Nuestra experiencia concuerda con esta observación, pues los microanálisis por dispersión de energías demuestran que el Ni de los baños de sellado en frío desaparece rápidamente

según se profundiza en la película anódica (figuras 58-61). Los análisis por XPS y EDX muestran que el Ni y el F del baño de sellado se concentran exclusivamente cerca de la boca de los poros [121, 122]. El poder absorbente de las capas anódicas fuerza una rápida saturación de los poros con agua después de la inmersión en la solución de sellado en frío. Por lo tanto, podría considerarse que un mecanismo similar al esquematizado en la figura 110 para el SHT tradicional, con etapas sucesivas de disolución, saturación, precipitación y envejecimiento, tiene lugar también en el sellado en frío. Los datos derivados de la microscopía electrónica (figuras 54-57) y de la EIE (figura 98) parecen confirmar esta suposición.

### *5.2.1.3. Autosellados en la atmósfera o en cámara húmeda*

Los resultados de la EIE (figura 94) indican que los recubrimientos obtenidos en medio sulfúrico y expuestos en cámara húmeda experimentan un incremento de  $R_p$  con el tiempo de envejecimiento de forma que para los 180 días de exposición a la atmósfera se alcanzan valores equiparables a los de un sellado hidrotérmico correcto. Para tiempos superiores de exposición a la atmósfera, 5 años, el recubrimiento sigue evolucionando hacia productos de mayor  $R_p$ , proporcionando valores casi 100 veces mayores.

No importa que se parta de un anodizado sin sellar, si el ambiente es tal que no lo “ensucia” o destruye en pocos meses, el autosellado garantizará su inalterabilidad futura, se comienza con sellados incipientes, se termina con sellados de calidad y la evolución de la  $R_p$  con el envejecimiento se hace indistinguible de la experimentada por los anodizados sellados (figuras 92 y 94).

Esto, que es cierto para los anodizados sin sellar obtenidos en baños de ácido sulfúrico (compárese la figura 94, con las 92 y 93), falla en los formados en baños de oxálico, que de acuerdo con las observaciones realizadas en MET, apenas cambian durante la exposición a la atmósfera, experimentando un ligerísimo autosellado (figura 95). Todo parece indicar que no se produce absorción de agua, que la interrelación entre tensión superficial y capilaridad hace que se saturen los poros de 13-15 nm de los anodizados del sulfúrico y permanezcan casi vacíos los poros de 35-40 nm del oxálico. Los datos gravimétricos demuestran que así sucede (figura 96a). Sin embargo, en el SHT los poros

de los óxidos procedentes del ácido oxálico se llenan también (figura 96b), lo que explica que cambien drásticamente durante el envejecimiento (figura 93), reproduciendo el comportamiento de los óxidos obtenidos en sulfúrico (figura 92).

La gravimetría informa que la captación de reactivo (agua) es, para un tiempo suficientemente largo, independiente del grado inicial de sellado en los recubrimientos fabricados en baños sulfúricos (figura 97). Esto explica que los resultados de los ensayos normalizados (figura 99), o las  $R_p$  determinadas a partir de los diagramas de impedancia (figuras 92 y 94) terminen confundándose, se parta de una calidad inicial de sellado óptima o pésima. Que la masa aumente algo en el intervalo de 1 a 5 años (figura 97) puede comprenderse si se considera, que cuando el agua que inicialmente llena los poros disuelve parte de la pared de los mismos hasta saturarse y precipitar, probablemente en forma de  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  de densidad  $2,4 \text{ g/cm}^3$ , tiene lugar una contracción de volumen, quedando vacía la cabeza del poro bajo un tapón más o menos permeable. Esta parte vacía (un 36% del volumen inicial del poro, aproximadamente) se satura de nuevo y se repite el proceso, hasta que se obtura toda la longitud del poro de alúmina hidratada, proceso que puede prolongarse durante muchos meses, dependiendo de la climatología.

Las sustanciales diferencias de comportamiento durante el autosellado de los anodizados en sulfúrico y oxálico, que conducen a una saturación rápida de los primeros (Figura 96), mientras que los formados en ácido oxálico permanecen con los poros vacíos, lo que se traduce en un autosellado progresivo en el primer caso (Figura 94) y en la ausencia del mismo en el segundo caso (Figura 95), podrían tener su razón de ser en el tamaño de los poros, mucho mayores en los anodizados procedentes del baño de ácido oxálico.

Esta interacción tan diferente del agua con los dos sistemas capilares puede explicarse termodinámicamente a partir de la ecuación de Kelvin [161]:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2V\lambda}{rRT} \quad (6)$$

donde  $p$  es la presión de vapor del sistema;  $p_0$ ,  $V$  y  $\lambda$  la presión de saturación, el volumen molar y la tensión superficial del líquido a la temperatura  $T$ ,  $R$  la constante de los gases perfectos y  $r$  el radio de los poros.

El vapor de agua condensará en los poros tan pronto como alcance la presión  $p$  de la ecuación de Kelvin. Para cada relación  $p/p_0$  (humedad relativa) existe un tamaño crítico de poro,  $r_c$ , por debajo del cual se conservará saturado de agua, mientras que para tamaños superiores el agua no se absorberá (o se evaporará). Sustituyendo los valores correspondientes a 20°C, resultan  $r_c$  de 102, 210 y 1075 Å para humedades relativas (HR) del 90, 95 y 99%, respectivamente. Resulta, pues, lógico, que en los pequeños recipientes cerrados con agua en su fondo, utilizados como cámaras húmedas, que exhiben HR del 90-95%, se autosellen los anodizados obtenidos en ácido sulfúrico y no los obtenidos en oxálico. Con más motivo, el autosellado en la atmósfera de los anodizados obtenidos en baños de oxálico debe resultar prácticamente imposible, según se ha podido constatar experimentalmente.

### ***5.2.2. Información de las técnicas complementarias sobre los anodizados formados en baño de sulfúrico sobre las distintas aleaciones de aluminio.***

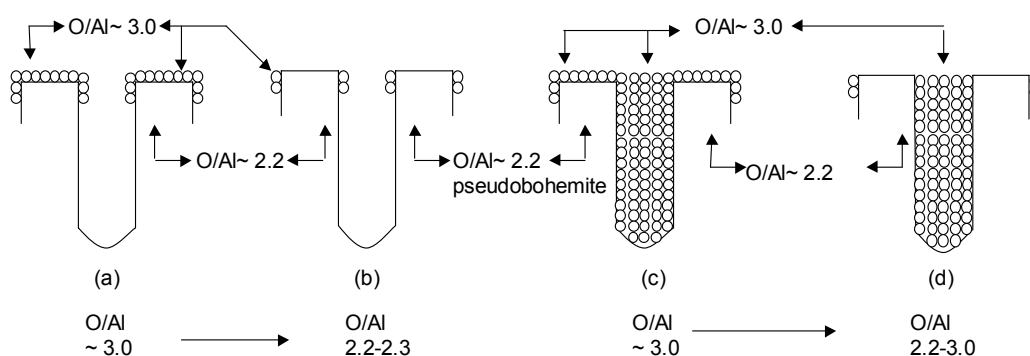
#### ***5.2.2.1. Composición química de los óxidos superficiales***

Quiere resaltarse la similitud en la composición de las capas de óxidos superficiales de todas las aleaciones, tanto por lo que a la capa de pasivación formada después del decapado se refiere (Tabla 5), como en el caso de los anodizados, ya sea antes (Tabla 6) o después de la operación de sellado (Tabla 7). En ningún caso se detectan proporciones significativas de los aleantes principales, Mg, Cu o Si. En las capas pasivantes la relación O/Al es muy próxima a 1,5, debiendo estar constituidas por  $Al_2O_3$  esencialmente. La relación O/Al se sitúa en torno a 2 en las capas anódicas (Tabla 6), de manera que el compuesto más probable es el monohidrato  $AlOOH$  ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ), lo que pone de relieve la capacidad de los óxidos anódicos para reaccionar con la humedad ambiental, al menos en sus capas superficiales. La participación de un 2% S proviene de la reconocida contaminación con los iones sulfato del baño de anodizado.

El proceso de sellado, con la disolución de la alúmina de la pared de las celdas y la formación y precipitación de hidratos en el interior de los poros, conduce a una relación  $O/Al \approx 2,7$  (Tabla 7), intermedia entre la alúmina de la pared de las celdas y el trihidrato del interior de los poros,  $Al(OH)_3 - (Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$ .

En superficie, antes del bombardeo con iones Ar, la relación  $O/Al$  es siempre alta,  $\geq 3$ , lo que revela la facilidad de adsorción superficial de  $OH^-$  y  $H_2O$  por los óxidos anódicos. Con el bombardeo la relación  $O/Al$  desciende progresivamente a los valores antes citados para los recubrimientos porosos y sellados. El bombardeo con Ar elimina las sustancias adsorbidas pasando a analizarse en los anodizados sin sellar la pared de las celdillas hexagonales casi exclusivamente (esquemas a y b de la figura 112), mientras que en el caso de los recubrimientos sellados el XPS (figura 84) detectaría una relación  $O/Al$  intermedia entre la correspondiente a la pared de las celdas y a la bayerita ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) que rellena los poros (esquemas 112c y 112d).

Todo parece indicar que la gran semejanza en las composiciones químicas de los anodizados desarrollados en las diferentes aleaciones justificaría respuestas similares de los mismos. Por consiguiente, las significativas diferencias que manifiesta el  $AlMg_3$  frente al aluminio del 99,5% de pureza nominal y al  $AlSi1MgMn$ , o el comportamiento radicalmente distinto del  $AlCu4MgSi$ , deben ser efecto de otras causas.



**Figura 112.** Esquema del anodizado sin sellar antes (a) y después del bombardeo con iones Ar (b), y del anodizado sellado antes (c) y después del bombardeo con iones Ar (d).



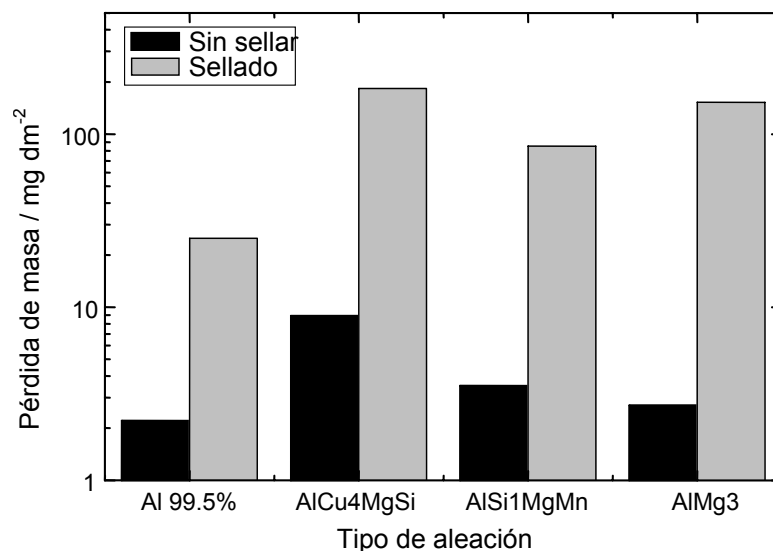
### *5.2.2.2. Características macroscópicas de las capas anódicas*

Las capas pasivantes formadas a raíz del decapado previo a la anodización tienen un espesor que varía entre los 2,2 nm para el Al 99.5% y los 3,8 nm estimados para la aleación AlCu4MgSi (Tabla 8). Las grandes diferencias que se dan en las figuras 83e-83h entre los componentes de Al metálico y en forma de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para el Al puro y AlSi1MgMn por una parte y el AlCu4MgSi y AlMg3 por otra, después de 10 min de bombardeo con iones Ar, podrían atribuirse al hecho de que las capas son mucho más finas en las primeras y el XPS detecta, en consecuencia, más fácilmente el aluminio del sustrato metálico.

Cuanto más defectos reticulares tengan las películas pasivantes tanto más fácilmente se producirá la difusión de iones Al<sup>3+</sup> desde la interfase Al-óxido a la interfase óxido-atmósfera y de O<sup>2-</sup> en sentido contrario y mayor será el espesor alcanzado y menor su poder protector. Estas imperfecciones del óxido pasivante se transmiten de alguna forma a los óxidos anódicos, de manera que la porosidad de los anodizados en el Al 99.5% es prácticamente idéntica que en el AlSi1MgMn, sensiblemente menor que en el AlMg3 y sólo la tercera parte, aproximadamente, de la mostrada por el AlCu4MgSi (Tabla 8, figura 85). La porosidad, en cierto sentido contraria a la “compacidad” de las películas anódicas, reflejada en la ganancia de masa asociada a la anodización (figura 86), determina a su vez la cuantía del ataque de los óxidos en el baño de anodizado (figuras 85d y 90), de manera que se consume una cantidad adicional de aluminio para obtener el mismo espesor de capa anódica proporcional a los huecos del recubrimiento, es decir al desarrollo superficial del óxido, lo que explica que el ataque sea proporcional al espesor del recubrimiento. Demostración fehaciente de que el ataque por el baño de anodizado se multiplica al hacerlo el desarrollo superficial del óxido son los datos de la figura 113, donde se comprueba que después del sellado, con los poros obturados, la disolución es incomparablemente menor.

La disolución del anodizado en el baño se traduce en una relación de recubrimiento o rendimiento de anodización tanto menor cuanto mayor es la porosidad (figuras 85c y 87). Por añadidura, es de esperar un ataque directo mayor del sustrato metálico cuanto menor sea el poder protector de los óxidos superficiales, lo que contribuiría a un descenso

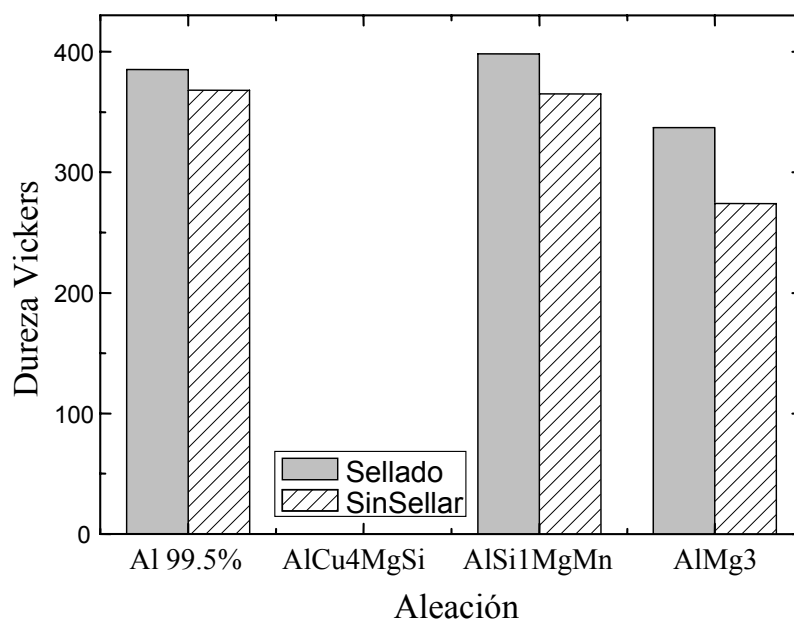
suplementario del rendimiento de anodización en el caso del AlMg3 pero, sobre todo, en el caso del AlCu4MgSi, como testimonian los datos de la Tabla 8 y de la figura 85c.



**Figura 113.-** Pérdida de masa de anodizados, de aproximadamente 13  $\mu\text{m}$  de espesor, sellados y sin sellar, mantenidos durante una hora en el baño de anodizado.

Curiosamente la técnica de XPS demuestra la similitud de las composiciones químicas de todos los anodizados (Tablas 6 y 7). La causa de las llamativas diferencias del AlCu4MgSi con las aleaciones de aluminio capaces de desarrollar capas anódicas de calidad habría que buscarla en las características microestructurales de los óxidos edificadas con los mismos elementos y en las mismas proporciones. Las figuras 106a y 106b muestran conjuntos microestructurales totalmente diferentes. Una estructura porosa regular con células hexagonales dispuestas en forma de panal de abeja (figura 106a), descrita desde hace decenios como característica de las películas anódicas formadas sobre el aluminio y sus aleaciones, puesta de relieve por el SEM en un anodizado formado sobre el aluminio del 99,5% de pureza nominal (figura 106a), pero que es perfectamente representativa de los anodizados formados sobre el AlSi1MgMn y el AlMg3 (figuras 76 y 77), y una estructura “terrosa”, irregular, con innumerables surcos y microdefectos (figura 106b), que corresponde a capas anódicas de pequeño espesor formadas sobre el AlCu4MgSi. Al crecer el espesor se multiplican los defectos y el desorden, desembocando en productos

pulverulentos que se desmoronan ante la más ligera abrasión. La microestructura radicalmente distinta puede ser la causa principal de las acusadísimas diferencias de calidad constatadas entre los óxidos anódicos del AlCu4MgSi y del resto de las aleaciones, hasta el punto de que se refleja en propiedades de muy fácil comprobación como la dureza (figura 114). La mayor porosidad de los anodizados desarrollados en la aleación AlMg<sub>3</sub> explica que su dureza sea menor que en los desarrollados sobre el aluminio del 99,5% de pureza nominal y la aleación AlSi1MgMn, pareciendo así mismo lógico que la obturación de los poros ocasionada por el sellado se traduzca en un aumento sistemático de la dureza. En el caso de la aleación AlCu4MgSi las capas anódicas obtenidas en ácido sulfúrico son tan heterogéneas y deben presentar tantos defectos internos que no ha sido posible medir su dureza (figuras 106b y 114).



**Figura 114.** Dureza de películas anódicas, de aproximadamente 20 µm de espesor, selladas y sin sellar del Al 99.5%, AlSi1MgMn y AlMg<sub>3</sub>. Los anodizados desarrollados sobre el AlCu4MgSi tenían tan escasa consistencia que no fue posible determinar su dureza.

### 5.2.2.3. Determinación de los parámetros electroquímicos de las capas anódicas

El sellado obtura la boca de los poros y representa una resistencia al paso de la corriente que puede cuantificarse bien por el semicírculo de los diagramas de Nyquist (figura 100a), o por la impedancia del tramo casi horizontal de los diagramas de Bode (figura 100b). Esta resistencia de las capas porosas ( $R_p$ ) recién selladas se revela máxima para la aleación AlSi1MgMn, desciende algo al pasar al aluminio del 99,5%, es todavía un poco menor en el caso del AlMg3, y aproximadamente un orden de magnitud inferior para el AlCu4MgSi. La mayor porosidad de las capas anódicas del AlMg3 y, sobre todo del AlCu4MgSi (Tabla 8), puede ser la causa principal del descenso de  $R_p$ , pues el relleno de los poros tiene una resistividad muchísimo menor que la pared de las celdillas hexagonales. A pesar de las diferencias entre las aleaciones, en todos los casos se definen claramente en los diagramas de Bode, al desplazarse desde las frecuencias elevadas a las bajas, los tres tramos rectos atribuidos al control por la capacidad de la capa porosa ( $C_p$ ), por la resistencia de la misma ( $R_p$ ), y por la capacidad de la capa barrera ( $C_b$ ), respectivamente (figuras 16 y 105). Tramos que permiten el cálculo de los citados parámetros.

En cambio, en los diagramas de los anodizados sin sellar sólo se define el tramo recto impuesto por el valor de  $C_b$ , común para el aluminio del 99,5% de pureza nominal, la aleación AlMg3 y la AlSi1MgMn (figura 101). Nuevamente la aleación AlCu4MgSi muestra un comportamiento singular, exhibiendo un tramo a frecuencias altas que se confunde con el de las otras aleaciones, y otro a frecuencias medio-bajas que se aparta del comportamiento común. Teniendo en cuenta las expresiones que definen la capacidad, bien sea en función de las constantes dieléctricas del vacío y de la sustancia que constituye la capa aislante,  $\epsilon_0$  y  $\epsilon$ , y de la superficie y espesor,  $S$  y  $\delta$ , del condensador considerado:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot S / \delta \quad (7)$$

O bien en función de los valores de  $Z$  y de la frecuencia angular  $\omega$  en los diagramas de impedancia:

$$C = 1 / Z\omega \quad (8)$$

El tramo recto inicial común en la figura 101 indicaría capas barreras de similares permisividades eléctricas  $\epsilon$ , puesto que su espesor  $\delta$  es el mismo, de unos 150 Å aproximadamente, dado que han sido producidas bajo idéntico voltaje de 15 V, y para los anodizados en ácido sulfúrico el espesor de las capas barreras es de unos 10 Å/V [142]. A frecuencias medias y bajas se define otro tramo recto en el AlCu4MgSi de similar pendiente, pero con valores de Z un orden de magnitud menores, lo que conduce a capacidades unas 10 veces mayores, típicas de las capas pasivantes, con espesores de 2-3 nm (20-30 Å) aproximadamente (Tabla 8). Probablemente la capa barrera en el AlCu4MgSi esté perforada por numerosos defectos con su base protegida por capas pasivantes.

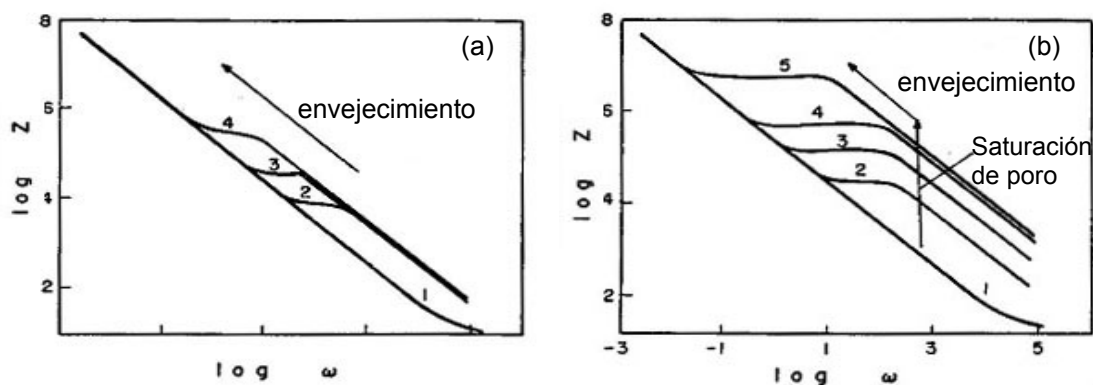
La última etapa del complejo mecanismo de sellado, el envejecimiento, continúa durante meses y años, con reacción progresiva del agua intercorpúscular obturando toda la longitud de los poros con alúmina trihidratada  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{Al}(\text{OH})_3$  -, lo que conduce a relaciones O/Al cercanas a 3 puestas de relieve con la técnica de XPS (Tabla 8 y figura 110). Las transformaciones producen un aumento progresivo de  $R_p$ , reflejado por un desplazamiento del tramo central de los diagramas de Bode hacia mayores valores de Z (figura 102, Tablas 9 y 10), lo que equivale, de acuerdo con la bibliografía a una progresiva mejora de la calidad de los anodizados [94, 142].

El progresivo perfeccionamiento de las capas anódicas tiene también lugar en los anodizados sin sellar, lentamente en la exposición atmosférica (figura 103) y de forma mucho más rápida en cámara húmeda, como demuestra la figura 104 para el caso de la aleación AlMg3, con valores de Z del anodizado sin sellar envejecido dos meses a humedades relativas  $\geq 95\%$  incluso superiores a los correspondientes al anodizado recién sellado. El comportamiento comprobado en las más variadas atmósferas para los anodizados del Al 99.5% [69, 92-94] se repite pues en el AlMg3 y el AlSi1MgMn, que exhiben procesos de autosellado y envejecimiento enteramente comparables. Incluso los anodizados defectuosos del AlCu4MgSi evidencian un significativo aumento de la  $R_p$ ,

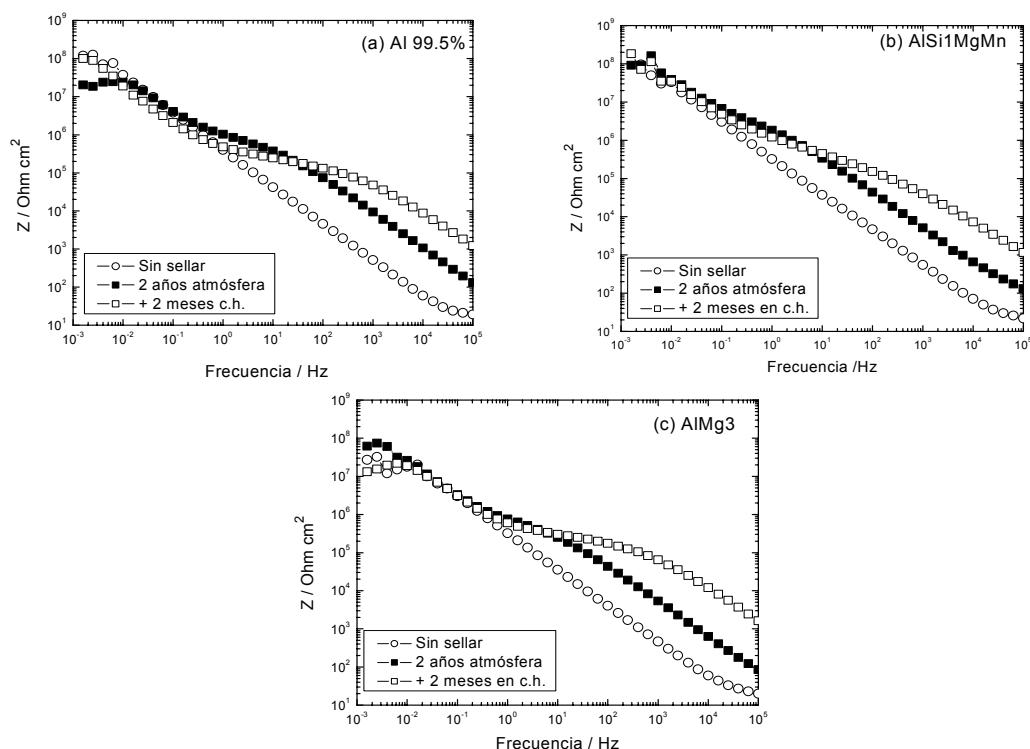
si bien con grandes diferencias con respecto a los valores de  $R_p$  determinados en las otras aleaciones (Figura 102, Tablas 9 y 10).

El valor de  $R_p$  depende más del grado de desarrollo de los procesos de hidratación en la profundidad de poro ya rellenada, que de dicha profundidad. Si sólo se han rellenado unos pocos  $\mu\text{m}$ , pero se ha consumado en ellos el proceso de hidratación, debido al tiempo transcurrido y a la temperatura, puede suceder que  $R_p$  alcance valores cada vez más altos con una elevada fracción de poros vacía, según se idealiza en el esquema de la figura 115a y puede comprobarse experimentalmente en los diagramas de la figura 103. Si además de  $R_p$  se determina  $C_p$  (fórmula (7)), se puede obtener información sobre la profundidad de poro rellenada de alúmina hidratada ( $\delta$ ), evitando la posibilidad de confusión. Con la absorción progresiva de agua el tramo del diagrama de impedancias que define el valor de  $C_p$  se va desplazando paralelamente, según se muestra en el esquema de la figura 115b, lo que supone un aumento progresivo de la impedancia para la misma frecuencia y un descenso simultáneo de  $C_p$  ( $C_p = 1/Z\omega$ ). Un buen ejemplo de estos procesos puede comprobarse en la figura 104, comparando los diagramas del AlMg3 sin sellar expuestos 1 y 2 meses en cámara húmeda.  $R_p$  y  $C_p$  pueden pues, servir como índices cuantitativos para analizar los procesos de autosellado, que avanzan, como demuestran los resultados, en todo tipo de atmósferas, tanto más rápidamente cuanto mayores sean las precipitaciones y la humedad relativa ambiental.

La capacidad de autosellado no desaparece con el tiempo, habiendo comprobado que probetas sin sellar expuestas 2 años en la estación de ensayos naturales de Madrid, saturan sus poros de agua si se exponen 2 meses en cámara húmeda y cambian sus diagramas de impedancia, pasando de ajustarse al esquema de comportamiento de la figura 115a a reproducir el de la figura 115b. Este tipo de respuesta ya conocido en el caso del Al de pureza comercial [69, 94, 100], se mantiene sin cambios significativos en el de las aleaciones AlMg3 y AlSi1MgMn, según puede comprobarse comparando los resultados de la figura 116a, con los de las figuras 116b y 116c.



**Figura 115.** Esquemas idealizados del envejecimiento de un anodizado con los poros parcialmente llenos de agua (a) y con los poros rellenándose gradualmente durante el autosellado (b).



**Figura 116.-** Contraste entre los diagramas de impedancia de las capas anódicas sin sellar (poros totalmente vacíos), parcialmente llenos al término de 2 años de exposición en la estación de ensayos naturales del CENIM, y saturados de agua después de 2 meses adicionales de permanencia en cámara húmeda. (a) Al 99.5%, (b) AlSi1MgMn, y (c) AlMg3.

Si se considera que en las muestras de espesor intermedio la capa porosa se sitúa muy aproximadamente en 15  $\mu\text{m}$ , como se ha comprobado por distintos procedimientos repetidamente, y que la capacidad  $C_p$  estimada a partir de los diagramas de impedancia es de  $\approx 5 \cdot 10^{-9}$  F (Tablas 9 y 10), siendo la constante dieléctrica del vacío  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-14}$  F/cm, se calcula para la alúmina, a partir de la expresión (3), una permisividad o constante dieléctrica relativa  $\epsilon = 85$ , muy superior al valor de  $\epsilon = 10$  admitido para la alúmina [144]. En cambio, para la capa barrera, con una capacidad de  $C_b \approx 10^{-6}$  F y un espesor en torno a 150 Å, resulta una permisividad  $\epsilon = 17$ , casi doble del propuesto para la alúmina en la tabla de constantes. Podría considerarse que la contaminación de la alúmina anhidra por el S procedente del anión  $\text{SO}_4^{2-}$  (Tabla 6) multiplica por 2 su permisividad, algo perfectamente verosímil. El valor tan elevado encontrado para la capa porosa,  $\epsilon = 85$ , es atribuible a las características del relleno de los poros, en paralelo con la pared de las celdillas hexagonales, pues la permisividad de éstas debe ser la misma que la de la capa barrera.

Queda el cálculo de la resistencia de la capa barrera,  $R_b$ , como último componente del CE. Dado que a la mínima frecuencia utilizada en la obtención de los diagramas de impedancia, 1 mHz, no se insinúa todavía, salvo en casos excepcionales, otra nueva zona de control resistivo impuesto por  $R_b$  (figuras 100, 102-105, y 116), a pesar de alcanzar valores de  $Z \geq 10^8 \Omega \text{ cm}^2$ , la resistencia de la capa barrera debe superar ese valor.

Si no es posible determinar con precisión  $R_b$  a partir de los diagramas de impedancia, sí es factible una estimación fiable de las resistividades de las capas barrera y porosa. Si se acepta el mencionado valor umbral de  $10^8 \Omega \text{ cm}^2$  para  $R_b$ , a partir de la expresión:

$$\rho_b = R_b / \delta_b \quad (9)$$

considerando que  $\delta_b \approx 150$  Å (unos 10 Å/V), [142], se tendría una resistividad para la capa barrera de, aproximadamente,  $\rho_b \geq 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2 / 150 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \geq 6,7 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ , que encaja aceptablemente con el valor  $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  indicado para la alúmina por el catálogo Goodfellow [162].



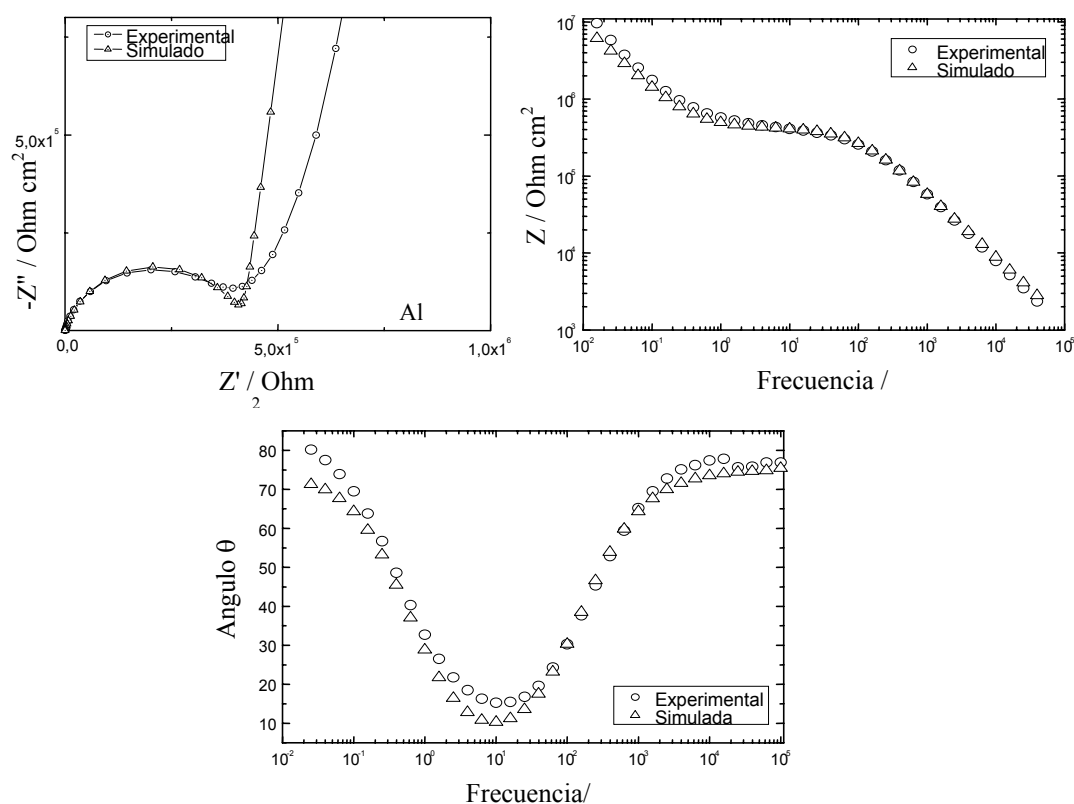
En cambio, se llega a valores muy distintos basándose en la resistencia de la capa porosa,  $R_p$ , cuya medida a partir de los diagramas de impedancia no ofrece dudas. Con valores de  $R_p$  en torno a  $500.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para las capas anódicas recién selladas (Tabla 9), de aproximadamente  $15 \mu\text{m}$  de espesor, se estima una  $\rho_p = 500.000 \Omega \cdot \text{cm}^2 / 15 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 3,3 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ , unos 5 órdenes de magnitud inferior que la  $\rho_b$  antes calculada. El relleno de los poros posee una conductividad eléctrica comparativamente muy elevada en relación con las conductividades de la pared de las celdas y de la capa barrera, por mucho que haya avanzado la hidratación y desaparecido los restos de agua intercrystalina. Con el proceso de envejecimiento se incrementa progresivamente  $\rho_p$  [114], pero conservándose siempre varios órdenes de magnitud por debajo de  $\rho_b$ .

#### *5.2.2.4. Simulación de los espectros de impedancia a partir de circuitos equivalentes.*

Desde el trabajo precursor de Hoar y Wood con un puente de impedancia [142], hasta las técnicas actuales de análisis de la respuesta en frecuencia, numerosos autores se han servido de la EIS para la caracterización de las capas barrera y porosa, resultantes de la anodización del aluminio y sus aleaciones, como ya se ha hecho constar [60,142-156]. Se han utilizado diferentes circuitos equivalentes para simular el comportamiento del aluminio anodizado [142, 144, 155]. Circuitos equivalentes tan sencillos como los propuestos inicialmente por Hitzing y Juttner para los anodizados sellados y sin sellar [144, 155], reproducidos en la figura 16, gozan de una gran aceptación, ya que ofrecen respuestas suficientemente aproximadas para la mayoría de las aplicaciones prácticas, y también se han utilizado repetidamente en las estimaciones realizadas en esta investigación. No obstante, como puede comprobarse en los diagramas de Nyquist y Bode de la figura 117 no logran simular perfectamente los espectros experimentales.

Los autores han demostrado una concordancia muy satisfactoria entre los valores experimentales y calculados con el CE de la figura 118, cuyos elementos representan las distintas peculiaridades estructurales de los recubrimientos anódicos [114].  $R_p$  y  $R_b$  son las

resistencias de las capas porosa y barrera,  $C_p$  y  $C_b$  las capacidades de los condensadores no ideales (CPE, elementos de fase constante) asociados a dichas resistencias, mientras que  $R_{pw}$  y  $C_{pw}$  representan la resistencia y el condensador no ideal de la pared de las celdas hexagonales de las capas anódicas.  $R_{pw}$  es tan elevada que impide prácticamente el paso de corriente y no influye significativamente en la respuesta del sistema. Los diagramas de la figura 119 demuestran hasta que punto los datos simulados con el CE propuesto se ajustan a los reales, de manera que permite un cálculo fiable de los parámetros electroquímicos correspondientes a cada recubrimiento. Aunque los datos corresponden al Al 99.5%, la perfección de la simulación se mantiene en el caso de las aleaciones AlSi1MgMn y AlMg3, como demuestran los diagramas de Nyquist de la figura 120. Incluso la simulación es capaz de reproducir el comportamiento de la aleación AlCu4MgSi, a pesar de que la deficiente calidad de las capas anódicas a que da lugar obliga a reducir, en un orden de magnitud aproximadamente, las escalas (figura 120c), para poder apreciar bien los semicírculos que definen el valor de la resistencia de la capa porosa.



**Figura 117.** Diagramas de impedancia experimental ( $\circ$ ) y simulado ( $\Delta$ ) con el CE de la figura 16a.

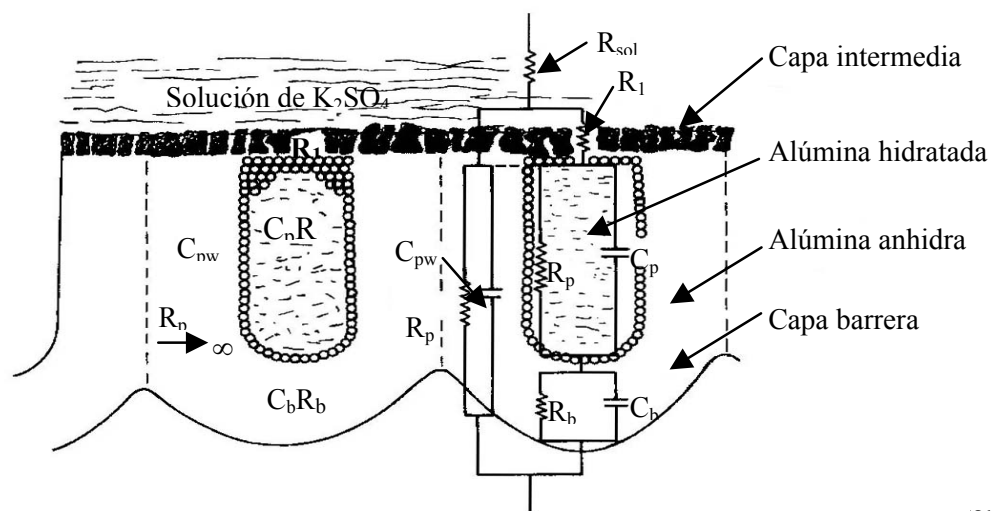
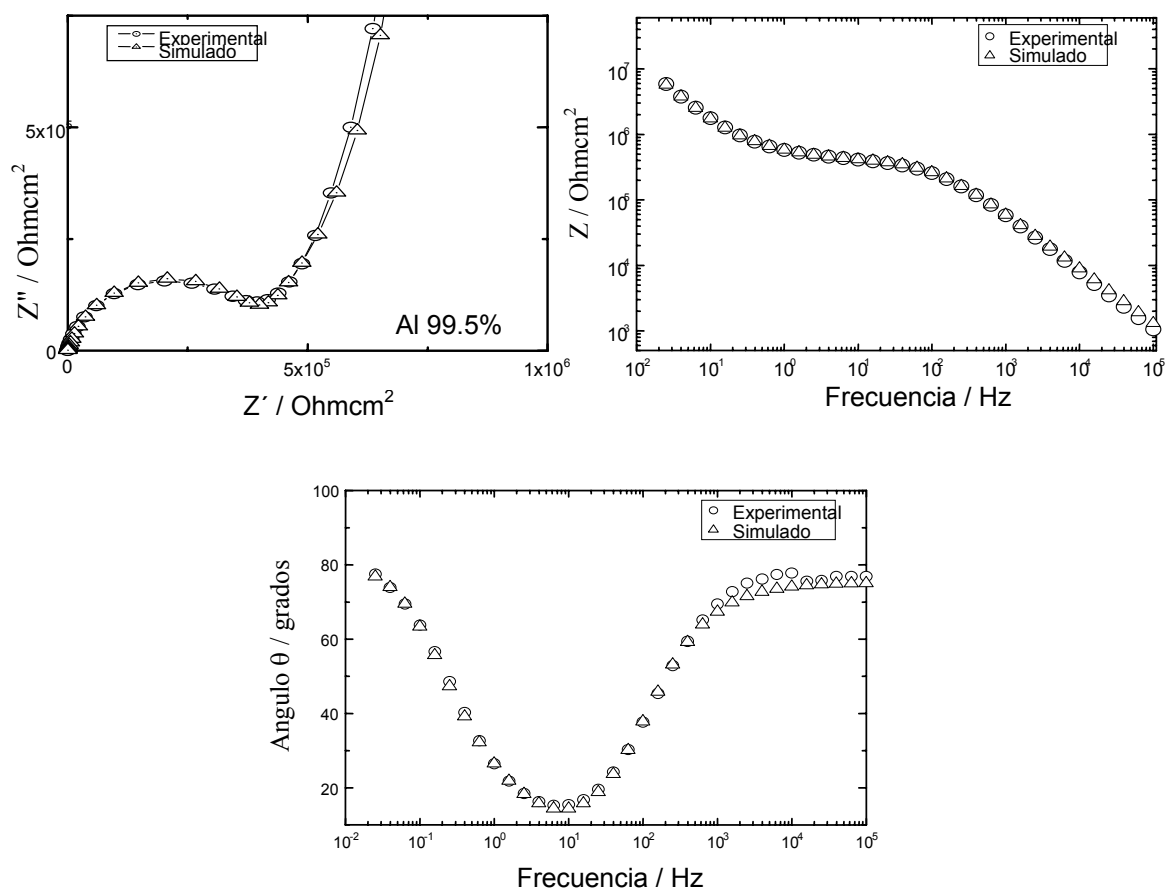
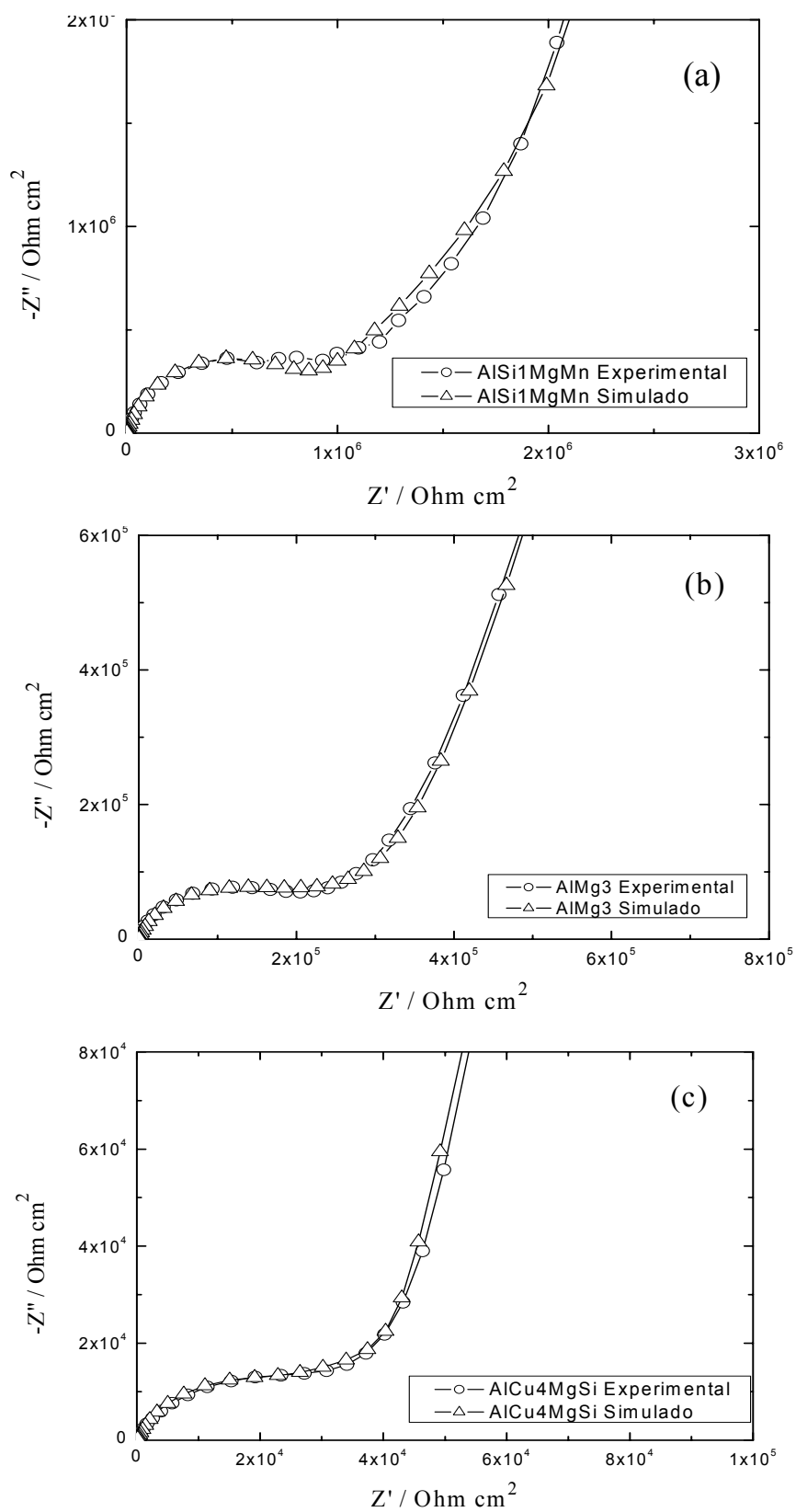


Figura 119.

opuesto



**Figura 119.-** Diagramas de impedancia experimental (○) y simulado (Δ) con el CE de la figura 118.



**Figura 120.** Diagramas de Nyquist experimental ( $\circ$ ) y simulado ( $\Delta$ ) con el CE de la figura 118, para las 3 aleaciones distintas del Al puro ensayadas.

### ***5.2.2.5. Exposición atmosférica***

Las pérdidas insignificantes de material no causan disminución alguna de las propiedades mecánicas o estructurales del aluminio, incluso en la estación marina de Alicante, en los dos años de exposición. Sin embargo, en muchas aplicaciones del Al y sus aleaciones las propiedades decorativas se consideran al mismo nivel que la resistencia a la corrosión, y aún la ligerísima corrosión sufrida da lugar a deterioros estéticos, como puede comprobarse en la figura 107, que reproduce las manchas (moteados) y picaduras desarrolladas al término de los 2 años en la citada estación. Para periodos de exposición de 2 años o menores, las pequeñas manchas blancas van dando paso en la estación de Alicante, pero no en la de Madrid, a minúsculas picaduras, como se detalla en la Tabla 11 en la que se extrae la sintomatología visual que se aprecia sobre la superficie del aluminio, desnudo y anodizado, al final de la exposición. Quiere resaltarse que la anodización del aluminio evita la aparición de síntomas locales de deterioro (figura 108), incluso para el menor espesor de los anodizados y en los recubrimientos sin sellar. Tan sólo en la aleación de AlSi1MgMn expuesta en la estación marina de Alicante, y para los anodizados de menor espesor, aparecen pequeñísimas picaduras aisladas (Tabla 11).

Es correcto pues afirmar que la anodización de las aleaciones de aluminio, superado un cierto umbral de espesor, asegura la permanencia de las características físicas e incluso la apariencia estética de los elementos arquitectónicos expuestos a la atmósfera.

### **5.3. Generalización de los resultados del aluminio del 99,5% de pureza nominal a otras aleaciones de aluminio.**

La principal inquietud de esta Memoria, explorar la capacidad de la microscopía electrónica, de barrido y de transmisión, para obtener evidencia visual de las distintas etapas del complejo mecanismo de sellado de las aleaciones de aluminio, ha quedado en buena parte satisfecha con las exploraciones recogidas en las figuras 18-75. A la inquietud sembrada por las dudas de si la durabilidad de decenios, de siglos incluso, estimada para los anodizados del aluminio puro en atmósferas de corrosividades moderada o baja, como la de la Ciudad Universitaria de Madrid [54, 63, 67, 69, 90-94],

extensible a un amplio espectro de corrosividades atmosféricas, se encontró respuesta satisfactoria en una Tesis reciente [100]. A la inquietud sobre la acertada o incorrecta generalización de muchas de las características determinadas precedentemente en los anodizados desarrollados sobre el Al 99.5% a otras aleaciones de aluminio, se cree estar en situación de dar una respuesta aproximada apoyándose en parte de los resultados considerados en esta Memoria, los que se refieren al estudio comparativo del aluminio del 99,5% y las aleaciones AlCu4MgSi, AlMg3 y la AlSi1MgMn (Tabla 4).

Si se exceptúa la aleación AlCu4MgSi, que origina anodizados deficientes [163-165] y ha sido elegida como contraste, la sintomatología visual de la superficie de los anodizados expuestos durante años a la atmósfera es prácticamente idéntica en todos los casos, al menos para exposiciones que no superen los 2 años, con independencia de la corrosividad de la atmósfera, del espesor de anodizado considerado (se exceptúa el espesor mínimo sobre AlSi1MgMn en la estación de Alicante), y de que el material de partida sea el aluminio del 99,5%, AlSi1MgMn o el AlMg3 (Tabla 11). La capacidad de autosellado resulta similar, saturándose solo los poros en los recubrimientos de pequeño espesor, debido al ambiente extremadamente seco de los dos últimos años (el periodo ensayado), pero sin diferencias significativas al pasar de un material a otro (figura 109). La composición de los óxidos anódicos apenas difiere con el tipo de aleación (Tablas 6 y 7). Y los diagramas de impedancia son cualitativa y cuantitativamente semejantes tanto en los recubrimientos sellados (figuras 105a, 105b y 105c), como en los sin sellar expuestos en la atmósfera o en cámara de humedad (figuras 116a, 116b y 116c).

Parece correcto afirmar pues, que los recubrimientos anódicos de las aleaciones de aluminio utilizadas poseen un amplísimo conjunto de características comunes, de manera que puede desecharse la inquietud de cometer errores graves al extender a ellas la inmensa mayoría de los conocimientos adquiridos al estudiar la anodización y sellado del aluminio de pureza comercial.



---

## **6. Conclusiones**

---





## 6. CONCLUSIONES

1. La aplicación de las microscopías electrónicas de barrido y transmisión ha permitido comprobar los cambios provocados en la micro y nanoestructura de los recubrimientos anódicos de las aleaciones de aluminio, por los procesos industriales de sellado hidrotérmico en agua desionizada a ebullición y de sellado en frío, así como la verificación del lentísimo proceso de autosellado que se produce en los recubrimientos sin sellar expuestos a la atmósfera. Se obtiene así evidencia visual de las distintas etapas de un complejo mecanismo, que otras técnicas permiten deducir indirectamente, lo que constituía el objetivo esencial de esta Memoria.
2. MEB y TEM proporcionan evidencia visual de los cambios provocados por los distintos factores sobre la estructura de las capa barrera y porosa: a) la obturación de la boca de los poros y la formación de las capas acicular e intermedia durante la operación industrial del SHT; b) la disolución de la pared de los poros y el ensanchamiento de los mismos; c) la posterior saturación-precipitación del gel de alúmina hidratada con obturación de los poros en toda su longitud; y d) la conversión de las variedades de alúmina hidratada en otras más estables en el lento proceso de envejecimiento.
3. La información tridimensional proporcionada por la observación de las secciones transversales demuestra que, a diferencia de lo que sucede en el SHT, en el sellado en frío y en el autosellado no se forman la capa externa de cristales aciculares ni la capa intermedia en el exterior del recubrimiento.
4. Los ensayos gravimétricos, el análisis por XPS, y la técnica EIS se han mostrado del mayor interés para una cuantificación complementaria de la calidad de los anodizados. Las características macroscópicas determinadas por estas técnicas encajan perfectamente con los cálculos que se pueden realizar a partir de las dimensiones de celdas y poros obtenidas por MEB o TEM.

5. Todos los parámetros macroscópicos que definen la calidad de los anodizados, como por ejemplo la porosidad, la resistencia de la capa porosa, o la relación de recubrimiento, son similares en el AlMg3 y el AlSi1MgMn, que en el Al99.5% y muy deficientes en el caso de la aleación AlCu4MgSi. A las dos primeras aleaciones podrían aplicarse los conocimientos previamente adquiridos sobre los anodizados del aluminio de pureza comercial.
6. MEB y TEM, salvo en lo que se refiere al aumento de la estabilidad termodinámica del relleno de los poros con el transcurso de los años, no ofrecen evidencia visual de los cambios derivados del envejecimiento de los anodizados. En el estudio del autosellado y envejecimiento se considera más adecuada la EIE, pues proporciona índices numéricos que permiten precisar con mayor detalle los cambios producidos durante una evolución que persiste durante años y decenios, curiosamente con una mejora progresiva de los índices de calidad de los anodizados.

---

## 7. Bibliografía

---



- (1) Aluminium and Aluminium Alloys. ASM International. Materials Park, Ohio, 1993, 639-644.
- (2) N. B. Pilling y R. E. Bedworth, "Oxidation of metals at high temperatures". J. Inst. Met., 29 (1923), 529.
- (3) H. P. Godard, "An insight into the corrosion behaviour of aluminum". Mater. Perform., 20, 7 (1981), 9-15.
- (4) Wefers, K., "Properties and characterization of surface oxides on aluminium alloys" Aluminium, 1981, 57, 722.
- (5) Wood G.C., Sutton, W.H. Richardson, J.A. Riley, T.N.K. and Malherbe, A.G., "The mechanism of pitting of aluminium and its alloys", International Corrosion Conference Series (1974) vol Date 1971, NACE-3 (Localized corros.) 526-546.
- (6) Galvele J.R., "Transport processes in passivity breakdown—II. Full hydrolysis of the metal ions", J. Corros. Sci., 21(1981) 551-579.
- (7) Thompson, G.E., Doherty, P.E. and Wood, G.C., "Observations of flaws on preconditional aluminium surfaces", J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 1515-1517.
- (8) Janik-Czachor, M., Wood, G.C., and Thompson, G. E., "Assessment of the processes leading to pit nucleation", British Corros. J., 15 (1980) 154-161.
- (9) R. Lizarbe, "Oxidación anódica, coloración y sellado del aluminio", Cap. XVI, 461-484. Teoría y Práctica de la lucha contra la corrosión, Coord. J. A. González, 1984, CSIC, Madrid, España.
- (10) S. Tajima, "Advances in Corrosion Science and Technology", Anodic Oxidation of Aluminium. Ed. M.G. Fontana y R.W. Staehle, Plenum Press, New York, 1971, Vol 1, 229-362.
- (11) S. Wernick, R. Pinner y P. Sheasby, "The Surface Treatments and Finishing of Aluminium and its Alloys", 5<sup>th</sup> Edition, ASM International and Finishing Publications. Ltd. Metals Park, Ohio, 1987, Capítulo 6.
- (12) C. H. Giles, "Dyeing anodized aluminum: a review". Trans. Inst. Met. Finish., 57 (1978), 48-52.
- (13) S. Hsieh an Kong, "Coloring Anodized Aluminium: A Review". Metal Finish., 45, 10 (1981), 21-28.

- (14) R. Lizarbe, A. Delgado, E. Otero, V. López y J.A. González, “Efecto de las adiciones de acetato al baño de sellado sobre la calidad de los anodizados y su durabilidad en la atmósfera”, *Pinturas y Acabados Industriales*, XL 244 (1998), 45-52.
- (15) D. Hönicke, “Porentextur von anodisch gebildeten aluminiumoxiden”. *Aluminium*, 65, 11 (1989), 1154-1159.
- (16) J.P. O’Sullivan y G.C. Wood, “The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium”, *Proc. R. Soc. London A317* (1970), 511-543.
- (17) J.W. Diggle, T.C. Downie and C.W. Goulding, “A Study of the Formation and Dissolution of Porous Anodic Oxide Films on Aluminium: Behaviour of the Porous Layer”. *Electrochem. Soc.*, 116 (1969), 1347-1351.
- (18) M. Nagayama and K. Tamura, “Dissolution on the Anodic Oxide Film on Aluminium in a Sulphuric Acid Solution”. *Electrochim. Acta*, 12 (1967), 1097-1107.
- (19) M. Nagayama and K. Tamura, “On the Mechanism of Dissolution of Porous Oxide Films on Aluminium During Anodizing”. *Electrochim. Acta*, 13 (1968), 1773-1783.
- (20) M. Nagayama, K. Tamura and H. Takahashi, “Mechanism of Open-Circuit Dissolution of Porous Oxide Films on Aluminium in Acid Solutions”. *Corros. Sci.*, 12 (1972), 133-136.
- (21) K.V. Heber, “Studies on Porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Growth I. Physical Model, II. Ionic Conduction”. *Electrochim. Acta*, 23 (1978), 127-139.
- (22) G.E. Thompson, R.C. Furneaux, G.C. Wood, J.A. Richardson and J.S. Goode, “Nucleation and Growth of Porous Anodic Films on Aluminium”. *Nature*, 272 (1978), 433-435.
- (23) E. Palibroda, “Le Mecanisme du Developpement de l’Oxide Poreux d’Aluminium”. *Electrochim. Acta*, 28 (1983), 1185-1190.
- (24) Y. Xu, G.E. Thompson and G.C. Wood, “Mechanism of Anodic Films Growth on Aluminium”. *Trans. Inst. Met. Finish.*, 63 (1985), 98-103.

- (25) G. Paternarakis, P. Lenas, Ch. Karavassillis y G. Papayiannis, "Kinetics of growth of porous anodic alumina films on aluminum metal". *Electrochem. Acta*, 36 (1991), 709-725.
- (26) G. Bailey y G. C. Wood, "Morphology of Anodic Films Formed on Aluminum in Oxalic Acid". *Trans. Inst. Met. Finish.*, 52 (1974), 187-199.
- (27) F. Keller, M.S. Hunter y D.L. Robinson, "Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum". *J. Electrochem. Soc.*, 100 (1953), 411-419.
- (28) J.P. O'Sullivan, J.A. Hockey y G.C. Wood, "Infra-Red Spectroscopic Study of Anodic Aluminium Films". *Trans Faraday Soc.*, 65 (1969), 535-541.
- (29) G.E. Thompson, y G.C. Wood, "Porous Anodic Films Formation on Aluminium". *Nature*, 290 (1981), 230-232.
- (30) Y. Xu, G.E. Thompson y G.C. Wood, "Direct Observation of the Cell Material Comprising Porous Anodic Films Formed on Aluminium". *Electrochim. Acta*, 27 (1982), 1623-1625.
- (31) G. A. Dorsey, "Porous Layered Anodic Aluminas: Some Observations Regarding Structure". *Plat. Surf. Finish.*, 57 (1970), 1117-1121.
- (32) V. P. Parkhutik, "The Initial Stages of Aluminium Porous Anodization Studied by Auger Electron Spectroscopy". *Corros. Sci.*, 26 (1986), 295-310.
- (33) R. C. Spooner, "The Sealing of Porous Anodic Films on Aluminium". *Plating*, 58 (1971), 449-457.
- (34) G.E. Thompson y G.C. Wood, "Anodic Films on Aluminium", Cap. 5, pp 205-329, "Tratise on Material Science and Technology (vol. 23) - Corrosion: Aqueous Processes and Passive Films" Ed. J.C. Scully, 1983, Academic Press, Londres, Gran Bretaña.
- (35) I. Fukuda, "Role of Oxalate Ion in the Formation of Oxide Film of Aluminium in Oxalic Acid Electrolyte". *Trans. Nat. Res. Inst. Metals*, 17 (1975), 239-247.
- (36) G.E. Thompson, R.C. Furneaux y G.C. Wood, "Electron Microscopy of Ion Beam Thinned Porous Anodic Films Formed on Aluminium". *Corros.Sci.*, 18 (1978), 481-498.
- (37) G. E. Thompson, G. C. Wood y R. Hutchings, "Porous anodic films formed on aluminum in chromic acid". *Trans. Inst. Met. Finish.*, 58 (1980), 21-25.



- (38) H. Takahashi, K. Fujimoto, H. Konno y M. Nagayama, "Distribution of Anions and Protons in Oxide Films Formed Anodically on Aluminum in a Phosphate Solution". *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984), 1856-1861.
- (39) S. Ono y M. Masuko, "The Duplex Structure of Cell Walls of Porous Anodic Films Formed on Aluminum" *Corros. Sci.* 33 (1992), 503-507.
- (40) G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood y R. Hutchings, "STEM / EDAX Analysis of the Cell Walls in Porous Anodic Films Formed on Aluminium". *Prakt. Metallog.*, 18 (1981), 594-599.
- (41) S. Ono, H. Ichinose, T. Kawaguchi y M. Masuko, "The Observation of Anodic Oxide Films on Aluminum by High Resolution Electron Microscopy" *Corros. Sci.* 31 (1990), 249-254.
- (42) S. Ono, H. Ichinose, and M. Masuko, "The High Resolution Observation of Porous Anodic Films Formed on Aluminium in Phosphoric Acid Solution". *Corros. Sci.*, 33 (1992), 841-850.
- (43) R. K. Hart, "Study of bohemite formation on aluminium surfaces by electron diffraction", *Trans. Faraday Soc.*, 50 (1954), 269-273.
- (44) B. R. Baker, J. D. Balser, R. M. Pearson y E. O. Strahl, "Sealing of anodic oxide films on aluminum". *Aluminium*, 52 (1976), 241-245.
- (45) B. Yaffe, "Sealing of Anodized Aluminium – A Review". *Met. Finish.*, 88, 5 (1990), 41-45.
- (46) M. R. Kalantary, D. R. Gabe y D. H. Ross, "Proceses for Sealing of Anodic Films on Aluminium". *Alum. Finish.*, 13, 4-5 (1993), 33-37.
- (47) E. T. Englehart y D. J. George, "Evaluation of anodic coatings by impedance". *Mater. Protec.*, 3, 11 (1964), 24-30.
- (48) H. Birtel y W. Bunk, "Beitrag zur Alterung von anodisch erzeugter Aluminiumoxidschichten". *Aluminium*, 44 (1968), 736-737.
- (49) R. C. Spooner, "The anodic treatment of aluminum in sulfuric acid solutions". *J. Electrochem. Soc.*, 102 (1955), 156-162.
- (50) P.W. Bolmer y J. W. Grave, "Correlation of accelerated tests for anodized coating quality". *Plating*, 57, 3 (1970), 241-244.
- (51) G.A. Dorsey Jr., "Effect of Sealing Variables on the Degree-of Seal". *J. Electrochem. Soc.*, 117, 10 (1970), 1276-1281.

- (52) A. Dito y F. Tegiacchi, "Cold sealing of anodized aluminum with nickel salt solutions". *Plat. Surf. Finish.*, 72, 6 (1985), 72-78.
- (53) E. Otero, V. López y J. A. González, "Aging of cold-sealed aluminium oxide films at room temperature and 50°C". *Plat. Surf. Finish*, 83, 8 (1996), 50-54.
- (54) V. López, A. Bautista, E. Otero y J. A. González, "Envejecimiento del aluminio insuficientemente sellado". *Rev. Metal. Madrid*, 32 (1996), 303-309.
- (55) V. López, A. Bautista, E. Otero y J.A. González, "Pre-sealing of anodized aluminium in a triethanolamine solution at 50°C. Effect of aging at ambient and moderately high temperatures". *Plat. Surf. Finish*, 85 (Marzo 1998), 67-78.
- (56) B. R. Ellard y E. P. Short, "Quality assessment of cold sealed films". *Trans. Inst. Metal Finish.*, 68, 1 (1990), 29-32.
- (57) R. Lizarbe y S. Feliu, "Evolución con el tiempo del comportamiento de la película anódica frente a los ensayos de control". *Rev. Metal, Madrid*, 8, 2 (1972), 85-91.
- (58) R. Lizarbe, S. Feliu, "Observations on the dissolution test for sealing quality of anodic coatings on aluminium". *Electrodep. Surf. Treat.*, 1 (1972/73), 483-497.
- (59) F. Sacchi, G. Paolini y A. Pratt, "Influence of aging of anodic oxide films on accelerated corrosion tests". *Electropl. Met. Finish.*, 16, 4 (1963), 108-114, y 16, 5 (1963), 146-149.
- (60) J. J. Suay, E. Giménez, T. Rodríguez, K. Habbib and J. J. Saura, "Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS", *Corros. Sci.* 45 (2003), 611-624.
- (61) R. Lizarbe, J.A. González, W. López and E. Otero, "Auto-sealing of aluminium oxide films". *Aluminium*, 68, 2 (1992), 140-144.
- (62) R. Lizarbe, V. López y J.A. González, "Influencia de la calidad del sellado en el comportamiento del aluminio anodizado en la atmósfera de Madrid". *Pinturas y Acabados*, 207, 35 (1993), 70-77.
- (63) R. Lizarbe, J. A. González, E. Otero y V. López, "Behaviour of sealed and unsealed anodized aluminum exposed to an urban atmosphere for 17 years". *Aluminium*, 69 (1993), 548-552.

- (64) V. López, “Análisis de los procesos de sellado y autosellado en distintos medios naturales de las capas anódicas del aluminio”. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Fac. Ciencias Químicas, 1996.
- (65) V. López, A. Bautista, E. Otero y J.A. González, “Aging of sealed and unsealed anodized aluminium in different natural environments”, 13<sup>th</sup> International Corrosion Congress, 25-29 de Noviembre de 1996, en Melbourne (Australia), paper nº 77.
- (66) V. López, E. Otero, J.A. González, J.L. Baldonado y C. Barba, “The behaviour of anodized aluminium in the salt fog test”, *Aluminium*, 72, 10 (1996), 733-736.
- (67) J. A. González, V. López, E. Otero, A. Bautista, R. Lizarbe, C. Barba y J. L. Baldonado, “Overaging of sealed and unsealed aluminium oxide films”. *Corros. Sci.*, 39, 6 (1997), 1109-1118.
- (68) V. López, E. Otero, A. Bautista y J. A. González, “Some observations on industrial sealing and autosealing. Aging of anodized aluminum”. *Aluminium*, 74 (1998), 398-402.
- (69) E. Escudero, J.A. González, E. Otero, V. López y M. Morcillo, “The behaviour of unsealed anodic aluminium oxide films in the atmosphere. Part I: Visual signs and gravimetric result”. *Aluminium*, 78, 11 (2002), 1006-1012; “Part II: Electrochemical responses”, *Aluminium*, 78, 12 (2002), 1094-1100.
- (70) J. A. González, M. Morcillo, E. Escudero, V. López, A. Bautista y E. Otero, “Self-sealing of unsealed aluminium anodic oxide films in very different atmospheres”. *Rev. Metal. Madrid* (2003), 110-115.
- (71) W. J. Bernard and J.J. Randall, “An Investigation of the Reaction between Aluminium and Water”. *J. Electrochem. Soc.*, 107 (1960), 483-487.
- (72) W. Vedder and D. M. Vermylea, “Aluminium + Water Reaction”. *Trans. Faraday Soc.*, 65 (1969), 561-584.
- (73) J. Mamczur, K. P. Thurlow and A. Bradley, “Anodized Aluminium Sealed by Low Temperature Impregnation”. *Trans. Inst. Met. Finish.*, 63, 3-4 (1985), 131-133.

- (74) M. R. Kalantary, D. R. Gabe and D. H. Ross, "Sealing Test and the Aging of Cold Sealed Anodized Aluminium". *Plat. Surf. Finish.*, 78, 6 (1991), 24-26, 42-46.
- (75) R. Majid, M. R. Kalantary, D. R. Gabe and D. H. Ross, "Sealing of Electrolytically Formed Porous Films of Aluminium by Nickel Fluoride Process". *Plat. Surf. Finish.*, 80, 12 (1993), 52-56.
- (76) E. Strazzi, "Techniche per il Fissaggio dell' Ossido Anodico. Parte II: Processi a bassa temperatura" *Alluminio*, 11 (1981), 520-525.
- (77) B. R. Ellard and A. Morita, "Evaluation of Cold Impregantion of Anodic Films". *Trans. Inst. Met. Finish.*, 65, 4 (1987), 142-146.
- (78) K. P. Thurlow y R. W. Laughton, "Anodized aluminium sealed by low temperature impregnation interim U.K. outdoor exposure results". *Trans. Inst. Met. Finish.*, 65, 4 (1987), 140-141.
- (79) Y. Li y Z. Zhu, "Cold sealing mechanism of anodic oxide films on aluminium. Part II: Cold sealing models of oxide films". *Plat. Surf. Finish.*, 80, 10 (1993), 77-80.
- (80) M. R. Kalantary, D. R. Gabe y D. H. Ross, "A model for the mechanism of nickel fluoride cold sealing of anodized aluminium". *J. Applied Electrochem.*, 22 (1992), 268-276.
- (81) E. P. Short y A. Morita, "The mechanism of cold sealing". *Trans. Inst. Metal Finish.*, 67, 1 (1989), 13-17.
- (82) A. C. Jason y J. L. Wood, "Electrical effects of the adsorption of water vapor by anodised aluminium", *Proc. Phys. Soc*, 68B (1955) 1105-1116.
- (83) C. J. L. Booker y J. L. Wood, "Electrical effects of the adsorption of water vapor by anodised aluminium" *Proc. Phys. Soc* 76 (1960) 721-731.
- (84) G. C. Wood, J. P. O'Sullivan, "The anodizing of aluminium in sulphate solutions". *Electrochim. Acta.*, 15 (1970), 1865-1876.
- (85) H. D. Bale y P. W. Schmidt, "Small-angle x-ray scattering from aluminum hydroxide gel.". *J. Phys. Chem.*, 62 (1958), 1179-83.
- (86) H. D. Bale y P. W. Schmidt, "Small-angle x-ray scattering from aluminium hydroxide gels. II.". *J. Phys. Chem.*, 31 (1959), 1612-18.

- (87) R.C. Spooner, "Sealing of anodic films on aluminium and its alloys". *Metal Finishing*, 66, 12 (1968), 44-9, 53 y 67, 1 (1969), 80-3, 91.
- (88) R.C. Furneaux y G.C. Wood, "Assessment of acid immersion test for the sealing of anodized aluminium". *Trans. Inst. Metal Finish.*, 60, 1 (1982), 14-23.
- (89) G.S. Chen, M. Gao and R.P. Wei, "Microconstituent-induced pitting corrosion in aluminium alloy 2024-T3", *Corrosion*, 52 (1996) 8-15.
- (90) J.A. González, V. López, E. Otero and A. Bautista, "Postsealing Changes in Porous Aluminium Oxide Films Obtained in Sulfuric Acid Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 984-990.
- (91) V. López, E. Otero, A. Bautista, E. Escudero y J.A. González, "Changes in the morphology of porous anodic films formed on aluminium in natural and artificial ageing", *Rev. Metal. Madrid*, Vol. Extr. (2003) 104-109.
- (92) J. A. González, E. Escudero, V. López, J. Simancas y M. Morcillo, "Durabilidad del aluminio desnudo y anodizado en atmósferas de muy diferentes corrosividades. I. Aluminio desnudo", *Rev. Metal. Madrid*, 40 (2004) 259-269.
- (93) V. López, E. Escudero, J. A. González, E. Otero y M. Morcillo, "Durabilidad del aluminio desnudo y anodizado en atmósferas de muy diferentes corrosividades. II. Aluminio anodizado", *Rev. Metal. Madrid*, 40 (2004) 270-279.
- (94) J.A. González, E. Escudero, M<sup>a</sup>.J. Bartolomé, V. López, J. Simancas, J. A. González y M. Morcillo, "Autoprotección del aluminio anodizado sin sellar expuesto a la atmósfera", *Rev. Metal. Madrid*, 41 (2005) 133-138.
- (95) V. López, J.A. González, A. Bautista, E. Otero y R. Lizarbe, "The response of anodized materials sealed in acetate-containing baths to atmospheric exposure", *Corros. Sci.*, Vol. 40, N° 4/5, (1998) 693-704.
- (96) J.A. González, "Protección del aluminio en la atmósfera mediante recubrimientos anódicos", en *Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica. Parte II. Protección anticorrosivo de los metales en las atmósferas de Iberoamérica*. RED TEMATICA PATINA, XV.D/CYTED. Eds.: M. Morcillo, E. Almeida, F. Fragata y Z. Panossian. Madrid, ESPAÑA, (2002), pp. 269-292.

- (97) Morcillo, E. Escudero, E. Otero, V. López and J.A. González, “Degradation and Durability of bare and Anodised Aluminium in Atmospheric Exposure”. EUROCORR 2005, Lisboa (Portugal).
- (98) Norma UNE-EN 12373-2:1999, “Aluminio y aleaciones de aluminio. Anodización. Parte 2: Determinación de la masa por unidad de superficie de los recubrimientos anódicos de óxido. Método gravimétrico”.
- (99) J.A. González y 12 coautores, “Aluminio anodizado. Comportamiento en diversas atmósferas de Iberoamérica”. Cita [36], pp. 495-522.
- (100) E. Escudero, “Estudio del comportamiento del aluminio desnudo y los productos anodinados del aluminio en atmósferas de distinta humedad relativa grado de agresividad”. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Fac. de Ciencias Químicas, Dpto. de Ciencia de Materiales e Ing. Metalúrgica, Mayo de 2004.
- (101) International Standard ISO 9223, “Corrosion of metals and alloys- Corrosivity of atmospheres-Classification”, (1992).
- (102) F. Sacchi, G. Paolini and A. Pratt, “ Properties of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anodic films obtained in various conditions”, *Alluminio*, 30 (1961) 467-484.
- (103) M.A. Bautista, “Estudio del sellado y autosellado del aluminio anodizado. Análisis de la posibilidad de reducir la temperatura y la duración del proceso industrial”. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Fac. de Ciencias Químicas, Dpto. de Ciencia de Materiales e Ing. Metalúrgica, 1998.
- (104) J.H. Nordlien, J. Defrancq, W. Züst, M. Benmalek and R. Stuckart, “Filiform corrosion formation on painted aluminium extrusions” *Mater. Corros.*, 51 (2000) 473-480.
- (105) H. Leth-Olsen and K. Nisancioglu, “Filiform corrosion of aluminium sheet. I. Corrosion behavior of painted material”, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 1179-1194.
- (106) H. Leth-Olsen, J.H. Nordlien and K. Nisancioglu, “Filiform corrosion of aluminium sheet. III. Microstructure of reactive surfaces”, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 2051-2063.
- (107) V.E. Carter, “Long-term corrosion-resistance of anodic coatings on wrought aluminium alloys”, *J. Inst. Metals*, 100 (1972) 208-217.

- (108) G. Oelsner, "Results of natural, long-time weathering of anodised aluminium", *Aluminium*, 54 (1978) 530-531.
- (109) E.A.G. Liddiard, G. Sanderson and J.E. Penn, *Trans. Inst. Metal. Finish.*, 49 (1971) 200-204.
- (110) G. Sowinsky and D.O. Sprowls, in "Atmospheric Corrosion". Ed. W.H. Ailor. John Wiley and Sons, New York, 1982, pp.297-328.
- (111) F.W. Fahy, "Atmospheric corrosion of anodised aluminium exposed over a twelve year period in the main centers of New Zealand", *Brit. Corros. J.*, 18 (1983) 179-183.
- (112) R. Lizarbe, W. López, E. Otero y J.A. González, "Control de la calidad del aluminio anodizado mediante espectroscopía de impedancia electroquímica", *Rev. Metal.*, Madrid, 26, 359-367 (1990).
- (113) A. Bautista, M. Morcillo, J.A. González, J. Simancas y E. Otero, "Comportamiento del aluminio desnudo y anodizado en atmósferas con grados de contaminación muy diferentes", *Rev. Metal. Madrid*, Vol. 34, Nº 3, (1998) 32-36.
- (114) J.A. González, V. López, A. Bautista, E. Otero and X.R. Nóvoa, "Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements", *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 29 (1999) 229-238.
- (115) A. Bautista, R. Lizarbe, E. Otero, V. López y J. A. González, "Nuevas alternativas a los métodos industrialmente implantados para el sellado del aluminio anodizado", *Rev. Metal. Madrid*, Vol. 35 (Nº 3) (1999) 195-202.
- (116) V. López, E. Otero, A. Bautista and J.A. González, "Sealing of anodic films obtained in oxalic acid baths", *Surf. Coat. Technol.*, 124 (2000) 76-84.
- (117) J.A. González, M. Morcillo, E. Escudero, V. López and E. Otero, "Atmospheric corrosion of bare and anodized aluminium in a wide range of environmental conditions. Part I: Visual observations and gravimetric results", *Surf. Coat. Tech*, 153 (2002) 225-237.
- (118) V. López, J.A. González, E. Otero, E. Escudero and M. Morcillo, "Atmospheric corrosion of bare and anodized aluminium in a wide range of environmental conditions. Part II: Electrochemical responses", *Surf. Coat. Tech*, 153 (2002) 235-244.

- (119) V. López, E. Otero, E. Escudero and J. A. González, "Nanostructural changes in porous anodic films on aluminium during aging", *Surf. Coat. Tech.*, 154 (2002) 34-41.
- (120) J.A. González, V. López, E. Otero y E. Escudero, "Ahorro de tiempo y energía en la operación de sellado del aluminio anodizado", *Afinidad*, 62 (2005).
- (121) J.A. González, S. Feliu Jr., A. Bautista, E. Otero and S. Feliu, "Changes in cold sealed aluminium oxide films during ageing", *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 29 (1999) 845-854.
- (122) V. López , M<sup>a</sup>.J. Bartolomé, E. Escudero, E. Otero and J.A. González, "Comparison by Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy, and Electrochemical Impedance Spectroscopy of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides", *J. Electrochem. Soc.*, 153 (3) (2006), B75-B82.
- (123) G.E. Thompson, R.C. Furneaux, and G.C. Wood, "Electron Microscopy of Anodic Films Formed on Aluminium in Sulphuric Acid", *Trans. Inst. Met. Finish.*, 55 (1977), 117-128.
- (124) G.E. Thompson, R.C. Furneaux, J.S. Good and G.C. Wood, "Porous Anodic Films Formation on Aluminium Substrates in Phosphoric Acid", *Trans. Inst. Met. Finish.*, 56 (1978), 159-167.
- (125) G. C. Wood, J. P. O'Sullivan y B. Vaszko, "The Direct Observation of Barrier Layers in Porous Anodic Oxide Films". *J. Electrochem. Soc.*, 115 (1968), 618-620.
- (126) G. Paolini, M. Masonero, F. Sacchi y M. Paganelli, "An investigation of porous anodic oxide films on aluminum by comparative adsorption, gravimetric and electronoptical measurements". *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965), 32-38.
- (127) H. Akahori y T. Fukushima, "Study on the Hydration of Alumite by Electrón Microscopy and Electrón Micro Diffraction". *J. Electron Microscopy Japan*, 13 (1964), 162-171.
- (128) G. C. Wood and J. P. O'Sullivan, "Electron-Optical Examination of Sealed Anodic Alumina Films: Surface and Interior Effects". *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969), 1351-1357.



- (129) K. Wefers, "The Mechanism of Sealing of Anodic Oxide Coatings on Aluminium" *Aluminium*, 49, (1973), 553-61, 622-24.
- (130) G.E. Thompson, R.C. Furneaux and G.C. Wood, "The Morphology of Sealed Anodic Films Formed on Aluminum in Phosphoric Acid". *Trans. Institute Metal Finishing*, 53 (1975), 97-102.
- (131) C.J. Amore and J.F. Murphy, "Sealing of Anodized Aluminium". *Metal Finish.*, 63 (1965), 50-55.
- (132) R. C. Spooner y W. J. Forsyth, "X-Ray Emission Spectroscopic Study of the Sealing of Sulfuric Acid Anodic Films on Aluminium". *Plating*, 55 (1968), 336-671.
- (133) R. S. Alwitt, "The Growth of Hydrous Oxide Films on Aluminium". *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974), 1322-1328.
- (134) G. Paternarakis and N. Papandreadis, "Effect of the Structure of Porous Anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films on the Mechanism of their Hydration and Pore Closure During Hydrothermal Treatment". *Electrochim. Acta*, 38 (1993), 1413-1420.
- (135) L.E. Fratila-Apachitei, F.D. Tichelaar, G.E. Thompson, H. Terryn, P. Skeldon, J. Duszczyk y L. Katgerman. "A transmission electron microscopy study of hard anodic oxide layers on AlSi (Cu) alloys". *Electrochim. Acta*, 49 (2004), 3169-3177.
- (136) R.C. Furneaux, G.E. Thompson and G.C. Wood, " The application of ultramicrotomy to the electronoptical examination of surface films on aluminium" *Corros. Sci.*, 18, (1978) 853-881.
- (137) Norma UNE 38.018. "Evaluación de la calidad del sellado de la capa de óxido del aluminio anodizado. Método de inercia a la disolución química en medio fosfocrómico".
- (138) Norma UNE 38.013. "Determinación del espesor de la capa de óxido del aluminio anodizado. Método basado en las corrientes de Foucault".
- (139) Norma UNE 38.011. "Determinación del espesor de la capa de óxido del aluminio anodizado. Método micrográfico".
- (140) A. Roberts, D. Engelberg, Y. Liu, G.E. Thompson and M.R. Alexander, *Surf. Interface Anal.*, 33, 697-703 (2002).

- (141) Goldstein and J. Dresner, "Growth of MgO films with high secondary electron emission on Al-Mg alloys", *Surf. Sci.*, 71 (1978) 15-26.
- (142) T. P. Hoar y G. C. Wood, "The Sealing of Porous Anodic Oxide Films on Aluminium". *Electrochim. Acta*, 7 (1962), 333-353.
- (143) J.J. Bodu, M. Brunin, M. Keddami y H. Takenouti. "Application de la Méthode d'Impédance au Contrôle Accéléré de l'Oxydation Anodique des Alliages légers". *Metaux*, N° 621, Mayo (1977), 165-169.
- (144) J. Hitzig, K. Jüttner, W.J. Lorenz y W. Paatsch. "AC- Impedance Measurements on Porous Aluminium Films". *Corros. Sci.*, 24, 11/12 (1984), 945-952.
- (145) F. Mansfeld y M.W. Kending "Electrochemical Impedance Spectroscopy of Protective Coatings". *Werkst. Korros.*, 36, 1 (1985), 473-483.
- (146) F. Mansfeld y M.W. Kending. "Impedance Spectroscopy as Quality Control and Corrosion Test for Anodized Al Alloys". *Corrosion*, 41 (1985), 490-492.
- (147) F. Mansfeld y M.W. Kending. "Evaluation of Anodized Aluminium Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy". *J. Electrochem. Soc.*, 135, 4 (1988), 828-833.
- (148) J.A. González, R. Lizarbe, V. López, E. Otero y W. López. "Estudio de la calidad del sellado del aluminio anodizado a temperaturas inferiores a la de ebullición del agua mediante espectrometría de impedancia electroquímica". 4º Congreso Ibero-Americano de Corrosión y Protección, 25-30 de Octubre de 1992 (Mar de Plata, Argentina), Vol. II, pp. 611-619.
- (149) J.L. Dawson, G.E. Thompson, B.H. Ahamadun. "Evolution of electrochemical impedance during sealing of porous anodic film on aluminium", en J.R. Scully, D.C. Silverman y M.W. Kending (Eds), ASTM STP 1188, Philadelphia, ASTM, 1993, pp 255-275.
- (150) R. Roberge, E. Halliop y S. Yousri. "Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy for the statical process control of aluminium anodising", en J.R. Scully, D.C. Silverman y M.W. Kending (Eds), ASTM STP 1188, Philadelphia, ASTM, 1993, pp. 313-327.
- (151) J.A. González, E. Otero, A. Bautista y V. López. "Effect of Triethanolamine Addition on Sealing Time". *Plat. Surf. Finish.*, 83, 7 (1997), 59-63.

- (152) A. Bautista, E. Otero, V. López, y J.A. González. "Effect of Temperature and Triethanolamine Addition on de Kinetics of Sealing Anodized Aluminium". *Plat. Surf. Finish.*, 84, 5 (1998), 110-114.
- (153) A. Bautista, J.A. González y V. López. "Influence of thrietanolamine on the sealing mechanism of anodized aluminium". *Surf. Coat. Technol.*, 154 (2002), 49-54.
- (154) F. Snogan, C.H. Blanc, G. Mankowski y N. Pébère. "Characterization of sealed anodic films on 7050 T74 and 2214 T6 aluminium alloys". *Surf. Coat. Technol.*, 154 (2002), 94-103.
- (155) J. Hitzig, K. Jüttner, W.J. Lorenz y W. Paatsch. "AC- Impedance Measurements on Corroded Porous Aluminium Oxide Films". *J. Electrochem. Soc.*, 133, 5 (1986), 887-892.
- (156) ZPLOT "Electrochemical impedance software" users Manual. Version 1.60. Charlottesville, Virginia (USA), 1992.
- (157) M<sup>a</sup>.J. Bartolomé, S. Feliu Jr., V. López, J.A. González y S. Feliu, "Efecto de las heterogeneidades superficiales de las aleaciones de aluminio sobre el crecimiento y propiedades de las capas anódicas", *Rev. Metal. Madrid*, 43 (2007) 252-265.
- (158) UNE-EN 12373-4:1999. Aluminio y aleaciones de aluminio. Anodización. Parte 4: Estimación de la pérdida de poder absorbente de recubrimientos anódicos de óxido después del sellado mediante el ensayo de la gota colorante con tratamiento ácido previo.
- (159) UNE-EN 12373-5:1999. Aluminio y aleaciones de aluminio. Anodización. Parte 5: Evaluación de la calidad del sellado de los recubrimientos anódicos de óxido mediante la medida de la admitancia.
- (160) E.P. Short and A. Morita, "The mechanism of cold sealing" *Plat. Surf. Finish.*, 75 (1988) 102-107.
- (161) S.J. Gregg and K.S.W. Sing, "*Adsorption, surface area and porosity*". Ed. Academic Press, London, p. 162 (1967).
- (162) Goodfellow Catalogue, Ed. Goodfellow, Cambridge Science Park (England) (1996/7), p. 409.

- (163) F. Keller and J.D. Edwards, "Performance and structure of anodic coatings on aluminium", *Iron Age*, 156 (1945) 75-78.
- (164) A.J. Brock and G.C. Wood, "Hydroxyl ion and proton mobility during anodic oxidation of aluminium", *Electrochim. Acta.*, 12 (1967) 395-412.
- (165) M.A. Paez, O. Bustos, G.E. Thompson, P. Skeldon, K. Shimizu and G.C. Wood, "Porous anodic film formation on an Al-3.5 wt% Cu alloy", *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 1015-1020.

